ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS R. FRESENIUS
L. FRESENIUS

SIEBENUNDSIEBZIGSTER BAND

MIT 19 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1929

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck ist daher gesetzlich nicht erlaubt und
wird von der Verlagshandlung als Nachdruck verfolgt.

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Dick, J., Neue Wege in der analytischen Chemie. Schnellbestimmung verschiedener Elemente nach ihrem Ausfällen nach den Vorschriften klassischer Methoden. I. Mitteilung 352

Ditz, H., Über die bromometrische Bestimmung des Phenols und der Kresole 186

Dworzak, R. und **Reich-Rohrwig, W.,** Analytische Studien über Pyrophosphorsäure (mit zwei Abbildungen) 14

Feigl, F., Bemerkung zum Nachweis von Phosphorsäure mittels Ammonmolybdats und Benzidins 299

Gerlach, W. und **Schweitzer, E.,** Experimentelle Beiträge zur quantitativen Emissions-Spektralanalyse. Kritische Bemerkungen zu Arbeiten von Hilde Thurnwald und G. F. Hüttig . 213

Grünsteidl, E., Eine mikrochemische Farbreaktion auf Schwefel . 283

Heczko, Th., Beitrag zur Bestimmung des Siliciums 327

von der Heide, C. und **Hennig, K.,** Über das Verfahren J. Werders zum Nachweis von Obstwein im Traubenwein (mit zwei Abbildungen) 441

Kassler, I., Bestimmung des Vanadiums im Stahl 290

Knop, J., Über zwei neue reversible oxydimetrische Indikatoren und die manganometrische Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure (mit einer Abbildung) 111

Knop, J. und **Kubelkova, O.,** Über Permanganattitration von Eisen mit Erioglaucin A (G) und Eriogrün B (G) als Indikatoren 125

Köszegi, D., Neue maßanalytische Bestimmung des Sulfat-Ions . 203

Kutzlnigg, A., Über eine spezifische Farbreaktion auf Isobutylalkohol 349

Leysaht, H., Die Bestimmung des Schwefels in Bleiglanz und metallischem Blei 209

Lippich, Fr., Anwendungen des Nitrilverfahrens. IV. Mitteilung.
1. Die Bedeutung der Blausäurezahl der Zucker bei der Analyse von Zuckergemischen (mit einer Abbildung).
2. Zuckerbestimmung in Marmeladen 3

Mosendz, L., Ein Beerensaftfarbstoff-Indikator 37

Nametkin, S. S. und **Nekrassow, W.,** Über einige Reaktionen der primären Arsine 285

Niederl, J. B., Eine mikroanalytische Dampfdichtebestimmungsmethode (mit drei Abbildungen) 169

Petrovsky, A., Ein Verfahren zur schnellen Prüfung von Erzen auf Wolfram 268

Raikowa, Theodora P., Eine Methode zur Unterscheidung des amerikanischen Petroleums von dem russischen 42

Seite

Reinitzer, B. und **Hoffmann, F.**, Beitrag zur Kenntnis des Abbaues des Kaliumpermanganats bei Oxydationsreaktionen zu festen Manganoxyden (mit einer Abbildung) 407

Ruoss, H., Über die Genauigkeit der Titrationen und über die kritische Konzentration der Bürettenflüssigkeit, sowie über die Empfindlichkeit der Indikatoren 175

Rupp, E. und **Lewy, F.**, Zur Zinntitrierung mit Chloramin (mit einer Abbildung) 1

Schapiro, N., Eine Methode zum qualitativen Nachweis von Kolophonium in Seifen 41

Schwicker, A., Jodoxydimetrische Bestimmungen 161

Schwicker, A., Zur jodometrischen Bestimmung des Rhodans . . 278

Slotta, K. H. und **Jacobi, K. R.**, Herstellung organischer Reagenzien im analytischen Laboratorium. I. Diphenyl-carbazid und Diphenyl-carbazon 344

Spacu, G. und **Suciu, G.**, Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Quecksilbers 334

Spacu, G. und **Suciu, G.**, Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Cadmiums 340

Stollenwerk, W. und **Bäurle, A.**, Über Trennung und Bestimmung von Ortho- und Pyrophosphorsäure (mit zwei Abbildungen) 81

Swoboda, K., Schwefelbestimmung in unlegierten Stählen, legierten Stählen, Roheisen und Ferrolegierungen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom 269

Uhl, A., Eine einfache Vorrichtung zur elektrometrischen Titration (mit einer Abbildung) 280

Uhl, A., Über den Titrationsendpunkt bei der Bestimmung der Weinsäure nach Goldenberg 328

van Urk, H. W., Die Anwendung des Yatrens, eines einfarbigen amphoteren Indikators (mit einer Abbildung) 12

van Urk, H. W., Über die Berlinerblau- und Turnbullsblau-Reaktionen 39

Vorländer, D., Methon als Aldehydreagens 241

Vorländer, D., Bestimmung und Trennung von Formaldehyd und Acetaldehyd mittels Methons 321

Wollak, R., Zur Jodometrie eines Gemenges von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat 401

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von A. Benedetti-Pichler. L. Fresenius. W. Fresenius. H. Neheim.

Apparate.

Kühler (A. Weißberger. H. W. Wolffram. H. Carlson) 47

Destillationsaufsätze und -apparate (H. J. Lucas. Vereinigte Lausitzer Glaswerke A. G. H. T. Clarke und E. J. Rahrs. R. Kattwinkel) 47

Seite

Sublimationsapparate (E. Tiedemann. L. Benveguin) . 48

Extraktionsapparate (A. Dargatz. R. Kattwinkel. P. H. Prausnitz. R. Struensee. G. Rankow. P. A. Hauseman und C. K. Swift. Vereinigte Lausitzer Glaswerke A. G. M. Wagenaar. A. H. Clark) . . 48

Scheidetrichter (Z. v. Marikovsky) 50

Filtrierapparate (Boëtius. P. Rosenthal A. G. M. D. Hadjieff. G. Fester. W. Krane) 50

Rührer (A. Karssen. H. Wollenberg. P. Manicke und M. Zabel) 51

Trockenapparate (F. Friedrichs. F. Mach und W. Lepper. P. Loriette) 51

Waagen (J. W. Mc Bain und A. M. Bakr. E. Löwenstein) 52

Büretten (G. Bruhns. G. F. Smith. Adolf Müller. E. Q. Adams) 52

Pipetten (C. M. Bible. F. Friedrichs. O. Rothe) . . 53

Spritzflaschen (W. B. Bollen. H. C. Stephanson) . . 53

Waschflasche (E. J. Kraus) 54

Saugflasche (G. W. Kühl) 54

Pumpen (M. Straumanis. W. Friedrichs) 54

Heber (D. C. Harrison. R. L. Stehle und R. Szymanowitz) 55

Elektrische Öfen (St. Reiner) 55

Gasanalytische Apparate (L. I. Smith. M. J. N. Schnursma. H. Prausnitz. H. Petersen und P. Oberhoffer. E. B. Auerbach. W. Benedict. G. V. Scofield. A. Stock. H. L. Peattie und F. B. Brady) [mit einer Abbildung] 56

Verschiedene Apparate (R. Lorenz. J. L. Thomson und C. N. Kemp. A. G. Milligan. C. van Brunt. M. Nierenstein. R. Strebinger. M. Piorkowski. B. Brown. L. da Rocha-Schmidt. C. Gerhardt. Jaques Meyer. Th. Hellthaler. G. Bruhns. F. W. Müller. E. G. Hastings, E. B. Fred und W. H. Peterson. G. Baganz. F. Lehmann. J. D. Main Smith. R. M. Hixon. R. A. Dutcher und J. F. Laudig) 58

Über die Entzündlichkeit der Gemische von Paraffinkohlenwasserstoffen mit Luft durch Induktionsfunken (R. V. Wheeler) 62

Allgemeine Mikrochemie.

Spektroskopie (E. Dureuil. H. Nagaoka, T. Futagami und H. Obata. L. Amy. F. Pregl. W. Gerlach und E. Schweitzer. O. Schumm) 130

Die Brechung des Lichtes, Refraktometrie, Interferometrie, Schlierenversuche (A. Mayrhofer, K. Herzig und K. Zauder. O. H. Erdmannsdörffer. A. N. Winchell und R. C. Emmons. A. Sellerio. C. C. Kiplinger. E. Clerici. C. Viola. O. Jasse. G. H. Carruthers. A. Toepler. F. Emich, H. Alber, H. Häusler,

Seite

E. Reichel, Maria Renzenberg, R. Rasin und E. Schally. V. Dvorák. G. Jaeger. H. Zocher und F. C. Jakoby. H. Zocher. W. König. R. Rinne und S. Rösch. H. Zocher und K. Coper. W. Kast) [mit zwei Abbildungen] 133

Radioaktivität, radiometrische Mikroanalyse (F. Paneth. R. Ehrenberg. R. Pohl. Wilh. Ostwald und R. Luther. A. Nodon. K. Fajans und F. Paneth. K. Fajans, P. Beer und F. Richter. K. Horovitz und F. Paneth. O. Hahn, O. Erbacher und Frl. N. Feichtinger) . 138

Ein Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung, das auf Übersättigung bei Trübungstitrationen beruht (Fr. L. Hahn und K. Brunngässer) 145

Korrekturen für die Bestimmung von Ionenkonzentrationen in sehr verdünnten Hydroxydlösungen (E. Laue) 146

Einfluss der Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen auf die Verdrängung des Kupfers aus Lösungen bei hohen Drucken und Temperaturen (W. Ipatiew und W. Ipatiew jr.) . 146

Bestimmung der Gegenwart oder Abwesenheit komplexer Salze oder Ionen in verdünnten wässerigen Lösungen (W. H. Patterson und J. Duckett) 147

Quantitative Trennungen und Bestimmungen durch Verflüchtigung mittels Salzsäuregas, insbesondere eine quantitative Bestimmung des Oxydgehalts von Aluminiumlegierungen (G. Jander und W. Brösse) 147

Apparat zur ununterbrochenen Extraktion auch sehr wärmeempfindlicher Körper (H. Mann) 148

Dialyse (M. Neidle. W. Fuchs und E. Hansig. H. Rheinboldt. R. W. Wood. Y. Terada. H. Brintzinger. A. Gutbier und R. Fahr. G. Thoms) 148

Atomgewichte für 1929 (Deutsche Atomgewichtskommission. G. P. Baxter und H. W. Starkweather. O. Hönigschmid und J. Goubeau. G. v. Hevesy und Marie Lögstrup. M. Biltz und H. Ziegert. Th. W. Richards und M. Françon. O. Hönigschmid und R. Sachtleben. O. Hönigschmid und H. Holch. A. E. Boss und B. S. Hopkins. G. P. Baxter und A. Q. Butler. O. Hönigschmid und W. E. Schilz. W. Noddack und Ida Noddack) 217

Literatur (J. Eggert und L. Hock. O. Blüh und N. Stark. Asahina, Nakao, Tsukamoto, Nakahashi. B. Wagner. S. Rothenfußer. K. Ludwig. O. Liesche. V. Cordier. J. Koppel. R. Swinne. F. Feigl) . . 450

Mischungsformeln (K. K. Järvinen) 452

Das Kalkdruckverfahren zur Herstellung von wasserfreiem Alkohol (O. von Keußler) 453

Die Fluorescenzlampen und ihre Anwendung (A. B. Marconnay) 454

Anwendung des Weta-Materials im Laboratorium (A. G. Biemond) 455

Seite

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von D. Brzeziner. L. Fresenius. W. Hartmann. H. Neheim. A. Schleicher. K. Schröder.

Nachweis und Bestimmung des Eisens sowie seine Trennung von anderen Elementen (G. B. Heisig. G. S. Jamieson. F. Sutton. B. A. Soule. A. Squeo) 62

Phosphor und Phosphorsäure (H. P. Kimber. W. E. Baulieu jr. F. Oberhauser. J. H. de Boer. Th. F. Buehrer und O. E. Schupp jr. L. Duparc und E. Rogovine. F. Perciabosco) 65

Bor und Borsäure (J. Stamm. J. W. Andrews. J. M. Kolthoff) 68

Halogene (G. Mikó. A. Petrowski. J. F. Spencer und M. Llewellyn Smith. J. T. Dunn. Erich Müller. O. Chick. H. Baines. R. M. Caven. A. J. Jones) . 151

Nachweis und Bestimmung des Eisens sowie seine Trennung von anderen Elementen (Frau M. Lemarchands und M. Lemarchands. Fr. G. Germuth. N. A. Tananaeff. L. L. de Koninck. C. Meineke. K. Schröder. E. T. Allen und J. Johnston. H. Krepelka und W. Podrouzek) 300

Literatur (P. Falciola. E. Oeman. W. Schmidt. G. Jander und O. Pfundt. E. Ober) 363

Bestimmung von Selen und Tellur (O. Tomiček. F. A. Gooch und E. W. Danner. F. A. Gooch und C. A. Clemoux. R. Berg und M. Teitelbaum. W. E. Bradt und R. E. Lyons) 364

Reaktion der Kobaltsalze (A. Simon) 366

Nachweis und Bestimmung von Nickel und Kobalt (W. Singleton) 366

Nickelbestimmung in Böden (Gertrud Schreckenthal) . 366

Nachweis und Bestimmung des Mangans sowie seine Trennung von anderen Elementen (J. F. Sacher. E. Lenssen. K. Fromherz. F. Kehrmann. O. T. Christensen. Fr. Bardach. Julius Meyer. J. F. Sacher. D. H. Wester. Ernst Schmidt. Th. Sabalitschka und W. Erdmann. Th. Sabalitschka und H. Niesemann. G. G. Longinescu und Eufrosina Petrescu. H. Bösche. J. B. Menke) 366

Nachweis und Bestimmung des Mangans sowie seine Trennnng von anderen Elementen (M. R. Schmidt. W. F. Hillebrand. J. Heslinga. R. Wasmuht. Bürker. H. Forestier. H. H. Willard und L. H. Greathouse. Cl. Newcomb) 456

Trennung und Bestimmung von wenig Kalk neben viel Magnesia (M. Bobtelsky und Frau Malkowa-Janowski) . . . 460

Seite

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von W. Dehio. L. Fresenius. H. Schulz.

Literatur (B. Bobrański) 461

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Farbenreaktionen des Mannits mit Phenolen (L. Ekkert) 69

Bestimmung organischer Stoffe durch Chromsäureoxydation (Th. v. Fellenberg. I. Bang. Th. v. Fellenberg und H. Pacher) 69

Analyse der Essigsäure und des Essigsäureanhydrids (C. O. Harvey. H. D. Richmond und E. H. England. L. J. Simon. G. Reif. Fr. Baum. E. Fyleman. R. D. Crowell. J. H. Walton und L. L. Withrow. L. Whitford. W. S. Calcott, F. L. English und O. C. Wilbur. K. J. P. Orton und A. E. Bradfield. H. D. Richmond und J. A. Eggleston) 221

Analyse der Farbstoffe (P. Ruggli und A. Fischli. E. H. Ingersoll. F. L. English und W. S. Calcott. W. Heinisch. H. Wilkinson und A. G. Tyler. J. V. Dubský und A. Okáč) 305

Analyse der Eiweißstoffe.

Vergleichssubstanzen für die Bestimmung des Kreatins und Kreatinins (G. Edgar) 462

Gehalt der wichtigsten Proteinarten der Lebensmittel an Tryptophan und ein neues Verfahren der Tryptophanbestimmung (J. Tillmans und A. Alt. O. Fürth. O. Fürth und F. Lieben. G. E. Holm und G. R. Greenbank. E. Herzfeld) 462

Farbenreaktion von Protein und Argenin (Sh. Sakaguchi) 463

Proteinreaktion (S. Sakaguchi. K. Poller) 463

Nachweis und Bestimmung der Monoaminosäuren (R. Engeland. E. Abderhalden und E. Ebstein) 464

Verbesserung des Kupferverfahrens zur Bestimmung der Aminosäuren (P. A. Kober) 465

Titrierung von Amino- und Carboxylgruppen in Aminosäuren, Polypeptiden usw. (L. J. Harris) 466

Abscheidung von Aminodicarbonsäuren aus Proteinhydrolysaten durch Elektroosmose (G. L. Foster und Carl L. A. Schmidt) 467

Nucleinsäure und ihre analytische Untersuchung (A. C. Chatman) 467

Bestimmung kleiner Mengen Phosphor in Proteinen (Margarethe Sørensen) 469

Bestimmung von Fett in technischem Casein (G. T. Bray und F. Major. W. Hoepfner und K. Jaudas) . . . 469

Analyse von Handelscasein (F. L. Browne) 470

Seite

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von W. Dehio. L. Fresenius. V. Froboese. R. Strohecker.

Eine Reaktion zur Gehaltsbestimmung der Enzianbranntweine an ätherischen Ölen (Th. v. Fellenberg) 71

Nachweis von Isopropylalkohol in Branntweinen, Spiritussen und Tinkturen (G. Reif) 73

Unnormaler Apfeltresterbranntwein und Apfelbranntwein „Calvados" (Th. v. Fellenberg. J. Sanarens) 76

Die Bestimmung der in England verbotenen Teerfarbstoffe in Lebensmitteln (J. R. Nicholls. A. R. Jamieson und C. M. Keyworth) 78

Saccharosebestimmung mit alkalischer Jodlösung (G. Borries) 79

Verfälschung des für Nahrungszwecke bestimmten, handelsüblichen Caseins (M. Fouassier) 155

Mehl.

Backfähigkeit (Ch. Schweizer. C. H. Bailey. A. Maurizio. A. Fornet. W. Plahl) 229

Bestimmung der Stärke in Kindermehl (Th. v. Fellenberg) 231

Milch. Beurteilung (J. Gerum. J. Fiehe und W. Kordatzki. Th. v. Fellenberg und Paula Honegger. H. Barsch) [mit einer Abbildung] 232

Kakao. Tanningehalt (H. R. Jensen. W. B. Adam) . . 233

Einwirkung von Blausäure auf Obst und Gemüse und ihre quantitative Bestimmung (K. Amberger) 234

Bestimmung von Cyanwasserstoffsäure in Limabohnen unter besonderer Berücksichtigung der für Glycosidspaltung günstigsten Wasserstoff-Ionenkonzentration (S. K. Hagen) 234

Bestimmung der Oxydierbarkeit des Trinkwassers (P. Huber) 235

Vitamine. Chemischer Nachweis (Cl. Zäch. J. König und W. Schreiber) 235

Nachweis von Methylalkohol in Spirituosen und Tinkturen (R. Vivario) 236

Untersuchung von Trinkbranntweinen (R. Cohn. G. Graff. K. Amberger. H. Schröder und F. Stentzel) . . . 309

Wasseruntersuchung.

Bestimmung der Schwefelsäure (M. Kehren u. H. Stommel. A. Bahrdt) 372

Bestimmung von Schwefelsäure, Calcium und Magnesium (E. P. Schoch) 374

Bestimmung von Mangan (R. Schmidt) 375

Bestimmung von Eisen (P. Lehmann und A. Reuß) . . 375

Bestimmung von Chlor (W. Olszewski und H. Radestock. K. Alfthan. E. S. Hopkins) 376

Dampfkesselspeisewasser (H. Richter. H. Haupt) . . . 379

Zur Zinntitrierung mit Chloramin.

Von

E. Rupp und F. Lewy.

Aus dem pharmazeutischen Universitätsinstitut Breslau.

[Eingegangen am 10. Dezember 1928.]

Unlängst haben wir über eine maßanalytische Bestimmung des Stanno-Ions mit Chloramin (Heyden) berichtet[1]). Zu vorhergehender Sn^{IV}-Reduktion wurde Zink empfohlen. Nun zeigte sich auch Eisen als brauchbar, da Ferro-Ion wider Erwarten inaktiv gegen Chloramin ist. Zink kann man zwar leicht rein erhalten, der abgeschiedene Zinnschwamm erfordert aber viel starke Salzsäure zur Auflösung. Weit bequemer ist Eisen, das bekanntlich nur bis zum Stanno-Ion reduziert. Hierbei stört jedoch die Unreinheit der gewöhnlichen Eisensorten. Auch das käufliche «reduzierte Eisen» ist oft insofern unrein, als seine Lösung in Salzsäure kleine Mengen von 0,1 n-Jodlösung entfärbt. Diese liessen sich wohl als Blindverbrauch in Abzug bringen. Solches Eisen zeigt jedoch noch den Nachteil, dass zur Reduktion einer bestimmten Sn^{IV}-Menge etwa doppelt soviel nötig ist, wie von reinem Eisen, d. h. es wird viel Wasserstoff durch Kettenbildung inaktiviert. Als sehr reinen und wirksamen Reduktor fanden wir dagegen Dünnblech-Schnitzel des technisch hergestellten Elektrolyteisens[2]).

Während der Reduktion und der weiteren Manipulationen ist bekanntlich sorgfältigster Luftabschluss nötig. Weit sicherer als im offenen Kolben mit schliesslichem Zusatz einiger Marmorstückchen wird das durch ein Göckelventil[3]) oder, wie das nachstehend beschrieben werden soll, mit Hilfe eines gewöhnlichen, kleinen Tropftrichters von etwa 100 *ccm* Fassungsraum erreicht.

Vorrichtung: In den zu einem 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben passenden Bohrstopfen steckt man den Tropftrichter bis zum Hahn hinein und schneidet das Langrohr ohne Schrägung oder Spitzung ganz dicht unter dem Stopfen ab. Hierauf füllt man die Trichterkugel mit einer Lösung von 3 *g* Natriumbicarbonat in etwa 70 *ccm* Wasser, dem man zuvor 3—4 Tropfen 25 %ige Salzsäure zugesetzt hat.

---

[1]) Diese Ztschrft. **73**, 51 (1928).

[2]) I. G. Farbenindustrie, Frankfurt a. M.; 1 kg kostet 2 RM.

[3]) Vergl. diese Ztschrft. **41**, 434 (1902).

Arbeitsgang: Zu 10—30 *ccm* der schwach sauren Zinnlösung mit etwa 0,05—0,15 *g* Sn gibt man 30 *ccm* Salzsäure (25%ig), oder, falls die Zinnlösung sehr sauer war, eine entsprechend geringere Menge[1]), fügt 3,0 *g* feinstreifig geschnittenes Elektrolyteisenblech hinzu und verschliesst den Kolben mit dem Tropftrichter, dessen Hahn nur so weit geöffnet ist, dass in 2—3 Sekunden höchstens 1 Tropfen abfliesst. Hierauf treibt man auf dem Drahtnetz über kleinem Flämmchen zu kräftiger Wasserstoffentwickelung, so dass sich das Eisen in etwa 20 Minuten auflöst, während der Gasüberdruck durch den ganz wenig geöffneten Hahn entweicht, aber fast keine Bicarbonatlösung niederrinnen lässt. Ist alles Eisen weg, so öffnet man den Hahn ganz und kühlt, oder lässt auf Zimmertemperatur abkühlen.

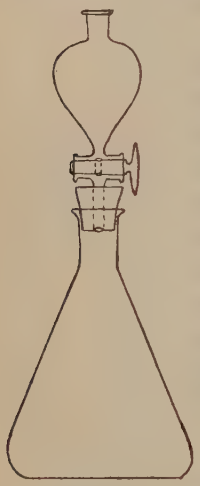


Abb. 1.

Um nun die Sn^{II}-Lösung noch genügend zu verdünnen und gleichzeitig den Indikator einzuführen, fügt man zur Bicarbonatlösung im Trichter einige *ccm* Stärkelösung nebst einem hirsekorngrossen Splitter Jodkalium und saugt mehrmals gelinde am Trichtertubus. Hierbei dreht man den etwas geneigt gehaltenen Kolben dauernd um seine Längsachse, so dass die Sperrflüssigkeit bis auf einen kleinen Verschlussrest spülend an der Kolbenwandung hinabläuft. Dann schliesst man den Hahn, der während dieser Operation u. U. mehrfach geschlossen und wieder geöffnet wurde, endgültig.

Nachdem die Bürette mit 0,1 n-Chloraminlösung (oder 0,1 n-Jodlösung) bereitgestellt und abgelesen ist, nimmt man den Tropftrichter ab und titriert unverzüglich auf bestehenbleibende Bläuung. Dabei wird nur durch gelinde kreisende Bewegung des Kolbens umgeschwenkt, auf dass die CO_2-Decke über dem Titriergemisch möglichst luftfrei bleibt. — **1 *ccm* 0,1 n-Chloraminlösung = 5,935 *mg* Sn.**

Versuchsreihe: 20—30 *ccm* einer ca. 2%igen Natriumstannichloridlösung nach obiger Reduktionsweise teils mit 0,1 n-Chloraminlösung und zur Kontrolle teils mit 0,1 n-Jodlösung titriert:

[1]) Wegen der Säureempfindlichkeit des Chloramins dürfen die Reaktionsgemische schliesslich höchstens 4—5% freien Chlorwasserstoff, also nicht mehr als etwa 15 *ccm* überschüssige Salzsäure (25%ig) in 100 *ccm* enthalten. — Zur Schätzung beachte man, dass 1 *g* Eisen rund 5 *ccm*, 1 *g* Bicarbonat 2 *ccm* Salzsäure (25%ig) verbraucht.

Fe angewandt	Sn-Lösung angewandt	0,1 n-Chloraminlösung verbraucht	0,1 n-Jodlösung verbraucht
g	*ccm*	*ccm*	*ccm*
2	20	16,8 —16,85	Mittel 16,81
3	20	16,83—16,86	„ 16,83
4	20	16,8 —16,88	„ 16,85
3	25	21,0 —21,05	„ 21,05
3	30	25,2 —25,3	„ 25,27

Anwendungen des Nitrilverfahrens.

IV. Mitteilung.

1. Die Bedeutung der Blausäurezahl der Zucker bei der Analyse von Zuckergemischen.

2. Zuckerbestimmung in Marmeladen.

Von

Dr. Fritz Lippich,

a. o. Professor für physiologische Chemie an der deutschen Universität zu Prag.

[Eingegangen am 12. Oktober 1928.]

Beschäftigte sich die vorhergehende III. Mitteilung[1]) mit der Anwendung des Nitrilverfahrens auf die Lösungen von Einzelzuckern und mit der Bedeutung der Blausäurezahl für deren quantitative Bestimmung, so kamen dort streng genommen auch z. T. schon Zuckergemische in Frage. Im folgenden handelt es sich jedoch um jene ausgesprochenen Mischungen von zwei oder mehr Zuckern, die natürlicher- und künstlicherweise so häufig vorkommen und in der Praxis der Zuckeranalyse eine nicht minder grosse Rolle spielen wie die Einzelzucker. Es sind dies Gemische von Traubenzucker oder Invertzucker und Rohrzucker, Invertzucker und Traubenzucker, Invertzucker, Traubenzucker und Rohrzucker, auf die wir uns zunächst beschränken wollen.

Für das vorliegende Thema war es von Wichtigkeit, Gemische von Invertzucker und Traubenzucker systematisch zu untersuchen. Es wurden drei Reihen von Bestimmungen durchgeführt mit von 5 *g* zu 5 *g* steigender Konzentration und den Verhältnissen von Invertzucker : Traubenzucker 1 : 2, 1 : 1 und 2 : 1. Zu jedem Versuch wurden die entsprechenden Mengen Lävulose (Merck) und Traubenzucker (Merck) besonders abgewogen. Da bei den Wägungen nur Centigramme berücksichtigt wurden, so konnten auch die obigen Verhältnisse nur entsprechend diesem Genauigkeitsgrad eingehalten werden. Jedes Gemisch wurde im Cylinder zu 90 *ccm* gelöst und auf 19° C gebracht; dann

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 401 (1929).

giesst man in 20 *ccm* Cyankaliumlösung und spült mit 10 *ccm* Wasser nach; im übrigen wurde nach Vorschrift verfahren. Es sei gleich hier bemerkt, dass auch die entsprechenden Formaldehydzahlen zur Bestimmung kamen, doch liegen deren Werte, wie vorauszusehen war, so nahe beisammen, dass sie sich zur analytischen Verwertung wenig eignen. Daher werden in der folgenden Tabelle nur die Blausäurezahlen wiedergegeben. Der Cyankaliumtiter schwankte zwischen den Werten: 1 *ccm* = 2,598 und 2,555 *ccm* 0,1 n-Lösung. Austreibungsdauer 2 Stunden. Es bedeutet Iv Invertzucker. L Lävulose, D Dextrose. Die Blausäurezahl ist wie immer in *ccm* 0,1 n-Lösung angegeben.

Verhältnis Iv : D	Gesamtmenge in *g*	Iv + D *g*	L + D *g*	BLSZ
1 : 2	5	1,7 + 3,3	0,85 + 4,15	10,78
1 : 2	10	3,4 + 6,6	1,7 + 8,3	20,45
1 : 2	15	5,1 + 9,9	2,55 + 12,45	27,81
1 : 1	5	2,5 + 2,5	1,25 + 3,75	11,85
1 : 1	10	5,0 + 5,0	2,5 + 7,5	21,62
1 : 1	15	7,5 + 7,5	3,75 + 11,25	29,17
2 : 1	5	3,4 + 1,6	1,7 + 3,3	12,28
2 : 1	10	6,8 + 3,2	3,4 + 6,6	22,51
2 : 1	15	10,2 + 4,8	5,1 + 9,9	30,66

Für jedes der drei Verhältnisse trägt man analog wie bei den einzelnen Zuckern die Blausäurezahlen als Abszissen, nun aber nicht die Gesamtkonzentrationen, sondern zweckmäßig die zugehörigen Invertzuckerkonzentrationen als Ordinaten auf. Man erhält so eine Kurvenschar, welche in dem Raume zwischen der Kurve des reinen Invertzuckers und der Abszissenachse zu liegen kommt. Liegt also die Blausäurezahl eines Gemisches vor, das einem der obigen Verhältnisse entspricht, so entnimmt man aus der zugehörigen Kurve die Menge des in dem ersteren enthaltenen Invertzuckers, woraus sich dann die zugehörige Traubenzuckermenge und somit auch die Gesamtmenge dem Verhältnisse entsprechend ergibt. Man kann ferner von der Abszissenachse ausgehend und bis zur Kurve des reinen Invertzuckers fortschreitend die Punkte gleicher Konzentration miteinander verbinden. Für die Konzentration 5, d. h. 100 *ccm* einer 5 %igen Lösung, z. B. gibt der Fusspunkt in der Abszissenachse die Blausäurezahl für reinen Traubenzucker an, der Endpunkt in der Invertzuckerkurve entspricht

ebenso der Blausäurezahl für reinen Invertzucker, die dazwischen liegenden Punkte entsprechen sämtlichen möglichen Mischungen beider. Verfährt man ebenso für die Konzentrationen 10 und 15, so sind die drei Kurven einander parallel. Man kann daher entsprechend den dazwischen liegenden Konzentrationen 6, 7, 8 usw., bezw. 11, 12 usw. neue Kurven konstruieren, die, untereinander und zu den obigen parallel, eine zweite Schar affiner Kurven darstellen, die die erste Schar in den Punkten der Invertzuckerkonzentrationen schneidet, die als Teilkonzentrationen einer bestimmten Mischung bei bestimmter Gesamtkonzentration figurieren. Eine in irgendeinem Punkte dieses Kurvenbereichs aufgetragene Abszisse (Blausäurezahl eines Gemisches mit unbekanntem Verhältnis Iv : D (wo Iv oder D auch Null sein kann)

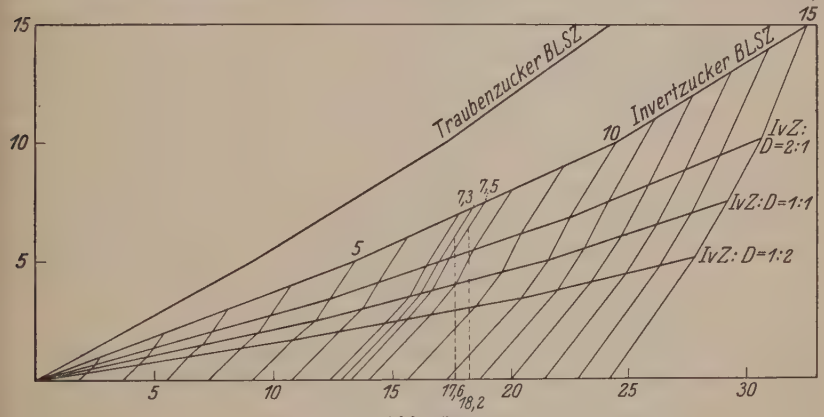


Abb. 2.

schneidet mehrere dieser Kurven. Es gehört also zu der gleichen Blausäurezahl eine Anzahl von Mischungsmöglichkeiten. Daher wird es notwendig sein, wie dies auch sonst bei Analysen von Zuckergemischen der Fall ist, eine weitere Methode zur Ergänzung heranzuziehen, und zwar am besten die Polarisation. Es genügen hierbei schon entsprechende Näherungswerte des Drehungswinkels, um die Blausäurezahl einem engbegrenzten Teil des Kurvenfeldes zuzuordnen, worauf es dann leicht gelingt, das richtige Verteilungsverhältnis zu finden.

Auch bei diesen Mischungen zeigt sich, dass ihre Blausäurezahl nicht ohne weiteres durch Summation der entsprechenden Werte der Komponenten erhalten werden kann, ob man nun Blausäurezahl Iv + D oder Blausäurezahl L + D verwendet. Nahezu völlige Gleichheit mit den Experimentalwerten findet sich im Bereich der Reihen 1 : 2 und

1 : 1 bei der Konzentration 10. Man wird daher, wenn möglich, im gegebenen Falle die Gesamtkonzentration an Zucker auf diese Höhe oder auf eine nicht zu entfernte einzustellen suchen.

Tritt nun der Rohrzucker als weitere Komponente des Gemisches hinzu und kommt demnach die Inversion in Frage, so wird naturgemäß die Heranziehung der Polarisation noch viel wichtiger. Bezüglich des Rohrzuckers allein gibt zunächst die eintretende oder ausbleibende Steigerung der Blausäurezahl nach der Inversion über sein Vorhandensein oder Nichtvorhandensein Auskunft. Die Differenz der Blausäurezahlen vor und nach der Inversion entspräche eigentlich dem aus dem Rohrzucker entstandenen Invertzucker. Weil jedoch, wie aus der vorhergehenden Mitteilung ersichtlich ist, die Steigerung der Blausäurezahl nicht direkt proportional der Zunahme der (blausäurebindenden) Zuckermenge ist, so fallen diese Differenzen kleiner aus als der vorhandenen Rohrzuckermenge entspricht.

So wurden bei Analysen von Gemischen mit bekannten Mengen Rohrzucker die folgenden Differenzen der Blausäurezahl vor und nach der Inversion erhalten (*ccm* 0,1 n-Lösung): A. 6,03: B. 9,22: C. 7,66. Diesen entsprechen nach der Invertzuckerkurve *g* Invertzucker: A. 2,3: B. 3,5; C. 2,9. Aus dem Rohrzucker berechnen sich *g* Invertzucker: A. 2,62; B. 3,78; C. 3,36. Korrigierte Invertzuckerwerte, Kurvenwerte + 0,3 *g*: A. 2,6; B. 3,8; C. 3,2.

Die Korrektur von 0,3 *g* ist ein Mittelwert, errechnet mit Hilfe der Kurve aus den Differenzen, welche sich gegen die Summe Blausäurezahl L + D vor der Inversion und nach der Inversion ergeben. Wie man sieht, kann man auf diesem Wege sehr nahe an den wahren Wert herankommen. Diese Korrektur darf, wie auch alle weiteren Analysen zeigen, für die hier eingehaltenen Verhältnisse als konstant angenommen werden. Zur ersten Orientierung genügen übrigens auch die unkorrigierten Werte.

Bei der praktischen Durchführung der Bestimmung der Blausäurezahl vor und nach der Inversion müssen die Lösungen gleichen Mengen Ausgangsmaterial entsprechen. Stets betrug das Volumen 100 *ccm* und die Menge der etwa 0,25 n-Cyankaliumlösung 20 *ccm*.

Von Objekten, welche zum erheblichen Teil aus Zucker, bezw. Zuckergemisch bestehen, aber auch bei anderen genügen im allgemeinen solche Mengen, dass der zur Blausäurebestimmung kommende Anteil 10 *g* des Ausgangsmaterials entspricht. Damit dürfte man in den

meisten Fällen auskommen. Im übrigen sind die sonstigen Vorschriften genau einzuhalten.

Die Art des Vorgehens sei gleich an einem speziellen Beispiel gezeigt. 30 *g* des Materials werden je nach seiner Art entweder direkt gelöst oder extrahiert, filtriert, in diesem Fall werden die Waschwässer zum Auffüllen der Lösung auf 150 *ccm* verwendet. Von dieser Lösung werden zur Bestimmung der Blausäurezahl vor der Inversion (BLSZ v. d. I.) 50 *ccm* in einen Cylinder eingemessen und nach eventueller Neutralisation zu 90 *ccm* ergänzt, 20 *ccm* nach eventueller Anwendung eines Klärungs- oder Entfärbungsmittels zur Polarisation vor der Inversion (Pol. v. d. I.) auf 40 *ccm* aufgefüllt. 75 *ccm* der ursprünglichen Lösung werden zur Inversion abgemessen, mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Tierkohle nach Vorschrift invertiert, hierauf auf 105 *ccm* aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat dienen 70 *ccm* nach genauer Neutralisation und Ergänzung zu 90 *ccm* zur Bestimmung der Blausäurezahl nach der Inversion (BLSZ n. d. I.), 28 *ccm* nach Auffüllung zu 40 *ccm* zur Polarisation nach der Inversion (Pol. n. d. I.). Jede Probe zur Bestimmung der Blausäurezahl entspricht dann 10 *g* des Ausgangsmaterials und jede Polarisationsprobe der Konzentration 1 : 10. Ähnliche Schemata lassen sich leicht für grössere Mengen Ausgangsmaterial, bezw. für ein anderes Bestimmungsgewicht als 10 *g* berechnen.

Im folgenden seien einige Beispiele von Gemischen mit bekannten Mengen von Invertzucker, Traubenzucker und Rohrzucker angeführt. Maßgebend war hierbei die Vorstellung, dass ein zuckerhaltiges Objekt vorliegt, welches in 10 *g* die untersuchte Mischung enthält. Von dieser für 10 *g* berechneten Mischung wurde dem obigen Schema (30 *g* zuckerhaltiger Substanz) entsprechend das Dreifache genommen.

Versuch I. Die Mischung bestand aus: 2,5 *g* IvZ, + 2,5 *g* D + 2,5 *g* RZ., zusammen 7,5 *g*, entsprechend einem Gesamtzuckergehalt der fingierten Substanz von 75 %. Die Mischung enthält IvZ und D im Verhältnis 1 : 1. Zur Bestimmung wurde das Dreifache, d. i. 22,5 *g* (3,75 *g* L + 11,25 *g* D + 7,5 *g* RZ), abgewogen und im übrigen nach dem obigen Schema vorgegangen. Invertiert wurde unter Zusatz von 8 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und 0,35 *g* Tierkohle. Titer der KCN-Lösung 1 *ccm* = 2,600 *ccm* 0,1 n-Lösung. Aus den bekannten zugesetzten Mengen lässt sich berechnen, dass nach der Inversion Invertzucker und Traubenzucker im Verhältnis 2 : 1 stehen müssen. Darnach lassen sich aus den Kurven für die Blausäurezahl vor der Inversion und für die Blau-

säurezahl nach der Inversion die betreffenden Werte entnehmen. Desgleichen lassen sich die Drehungswinkel für die Polarisation vor der Inversion und nach der Inversion berechnen. Diese berechneten Werte sind im folgenden den gefundenen Werten gegenübergestellt. Die Bestimmung der Blausäurezahl vor der Inversion wurde für sich noch zweimal wiederholt.

BLSZ v. d. I. Gef.: 12,16; 12,22; 12,18; Mittel: 12,19; ber.: 11,85. BLSZ n. d. I. Gef.: 18,28; ber.: 17,20. Pol. v. d. I. Gef.: $\alpha = 4{,}79^0$; ber.: $\alpha = 4{,}96^0$. Pol. n. d. I. Gef.: $\alpha = 0{,}62^0$; ber.: $0{,}60^0$.

Versuch II. Die Mischung bestand für 10 *g* zuckerhaltiger Substanz aus 2,5 *g* IvZ + 1,25 *g* D + 3,6 *g* RZ = 7,35 *g*. Verhältnis von IvZ : D wie 2 : 1; nach der Inversion fast genau 5 : 1. Durchführung wie beim Versuch I. Daher wurde die dreifache obige Zuckermenge, also 22,05 *g* (3,75 *g* I. + 7,5 *g* D + 10,8 *g* RZ), abgewogen. Zwei Bestimmungen der Blausäurezahl vor der Inversion. Titer der KCN-Lösung 1 *ccm* = 2,588 *ccm* 0,1 n-Lösung.

BLSZ v. d. I. Gef.: 10,05; 10,06; Mittel: 10,05; ber.: 9,05. BLSZ n. d. I. Gef.: 19,27; ber.: 18,20. Pol. v. d. I. Gef.: $\alpha = 4{,}95^0$; ber.: $\alpha = 5{,}03$. Pol. n. d. I. Gef.: $\alpha = -1{,}34^0$; ber.: $\alpha = -1{,}36^0$.

Versuch III. Mischung für 10 *g* zuckerhaltiger Substanz: 2,6 *g* IvZ + 1,3 *g* D + 3,2 *g* RZ = 7,1. Es liegt nur die Bestimmung nach der Inversion vor. Titer der KCN-Lösung 1 *ccm* = 2,593 *ccm* 0,1 n-Lösung.

BLSZ n. d. I. Gef.: 18,56; ber.: 17,60. Pol. n. d. I. Gef.: $\alpha = -1{,}19^0$; ber.: $\alpha = -1{,}176^0$.

Durch Addition des vor der Inversion vorhandenen und des dem Rohrzucker entsprechenden Invertzuckers erhält man die berechneten Invertzuckerwerte nach der Inversion für Versuch II und III, d. i. 6,28 *g* und 5,96 *g*. Benutzt man diese Werte als Ordinaten, so gehört zur ersten entsprechend dem Schnittpunkte mit der Kurve 7,5 [1]) die Abszisse 18,2 und zur zweiten entsprechend dem Schnittpunkte mit der Kurve 7,3 [1]) die Abszisse 17,6 (vergl. das Kurvenbild Abb. 2, S. 5).

Aus diesen Bestimmungen folgt vor allem, dass die Blausäurezahl sowohl vor der Inversion als auch nach der Inversion eine Steigerung gegen den Normalwert erfährt. Die erstere für die Blausäurezahl vor der Inversion ist offensichtlich auf die Gegenwart des Rohrzuckers zurückzuführen. Auch kann man bereits entnehmen, dass diese Steigerung

[1]) Invertzucker nach der Inversion plus Traubenzucker.

der Blausäurezahl mit der Rohrzuckermenge zunimmt. Im Versuch I beträgt das Verhältnis der übrigen Zucker zum Rohrzucker 2 : 1 und die Steigerung der Blausäurezahl 0,34, im Versuch II ebenso nahezu 1 : 1 und 1,00.

Die Steigerung der Blausäurezahl nach der Inversion ist durch die Gegenwart des durch die Neutralisation der Salzsäure gebildeten Salzes bedingt. Diese Steigerung ist in den drei Versuchen nahezu konstant und beträgt im Mittel 1,15 *ccm* (rund 1,0 *ccm*). Für jede der genannten Blausäurezahlen ist also eine Korrektur notwendig. Für die Blausäurezahl nach der Inversion lässt sich diese, wenn man unter gleichen Bedingungen arbeitend immer die gleiche, bezw. eine proportionale Salzsäuremenge verwendet, konstant erhalten. Für die Blausäurezahl vor der Inversion wäre in engen Grenzen eine kleine Korrekturtabelle zu entwerfen.

Diese Versuche sind nicht nur eine notwendige Kontrolle der Methode, sondern an ihrer Hand lässt sich auch das Vorgehen bei der Analyse eines Gemisches mit Hilfe der Kurve leicht übersehen. Für die Blausäurezahl handelt es sich vor der Inversion und nach der Inversion meistens um ein Traubenzucker-Invertzuckergemisch; die Polarisationen geben die entsprechende enge Begrenzung des Kurvenfeldes, in dem einige versuchsweise angebrachte weitere Unterteilungen (vergl. S. 8) alsbald zum Ziele führen. Dies wird an den folgenden Marmeladenversuchen ersichtlich werden.

Eine bestimmte Menge Marmelade (Aprikosenmarmelade) wurde portionenweise mit heissem Wasser verrieben, in einem Kolben längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und sodann heiss filtriert. Der Rückstand auf dem Filter wurde mit heissem Wasser möglichst erschöpft und mit den Waschwässern auf Volumen aufgefüllt usw. nach dem oben gegebenen Schema. Obwohl manche Marmeladen nur wenig Säure enthalten, muss doch vor der Inversion genau neutralisiert werden. Die Blausäurezahl fällt sonst leicht zu niedrig aus.

Versuch I. Aprikosen-Jam englischer Herkunft, pastenartig, stark eingedickt, sehr zuckerreich. 60 *g* der Marmelade in der angegebenen Weise verarbeitet. Die Angaben des Schemas sind in sinngemäßer Weise zu verdoppeln. KCN-Titer 1 *ccm* = 2,572 *ccm* 0,1 n-Lösung.

BLSZ v. d. I.: 14,23; BLSZ n. d. I.: 21,99. Pol. v. d. I.: $\alpha = 2{,}609^0$; Pol. n. d. I.: $\alpha = -3{,}10^0$.

Berechnen wir zunächst in der angegebenen Weise (vergl. S. 6) durch Subtraktion der beiden Blausäurezahlen den Rohrzuckerwert, so erhalten wir 7,76 *ccm* als Differenz, wozu nach der Kurve der Invertzuckerwert von 2,9 *g* gehört, der um die angegebene Korrektur von 0,3 *g* vergrössert 3,2 *g* ergibt, was rund 3,0 *g* Rohrzucker entspricht. Die hohe Blausäurezahl vor der Inversion, die relativ niedrige Rechtsdrehung vor der Inversion und die hohe Linksdrehung nach der Inversion zeigen, dass wahrscheinlich fast reiner Invertzucker neben dem Rohrzucker vorhanden ist. Bei dieser Annahme gelangen wir zum wahrscheinlichsten Invertzuckerwert vor der Inversion, indem wir die zugehörige Blausäurezahl gemäß S. 9 korrigieren, und zwar auf 13,4 *ccm* mit dem korrespondierenden Invertzuckerwert von 5,0 *g*. Die korrigierte Blausäurezahl nach der Inversion, 21,0 *ccm*, entspricht dem Invertzuckerwert 8,5 *g*. Daraus würde sich der vom Rohrzurker herrührende Anteil zu 3,5 *g* ergeben, was 3,33 *g* Rohrzucker ausmacht. Dieser Wert passt sich dem oben direkt ermittelten genügend an. Berechnen wir nun auf Grund dieses Ergebnisses die entsprechenden Drehungswinkel vor der Inversion und nach der Inversion, so finden wir $\alpha = 2{,}297^0$ und $\alpha = -3{,}624^0$. Die obige Annahme ist also nicht ganz richtig. Offensichtlich liegt nicht ganz reiner Invertzucker vor, sondern dieser enthält eine kleine Menge Traubenzucker. Berechnet man nunmehr nach dem Ansatz: Invertzucker: 4,8 *g*, Traubenzucker: 0,3 *g*, Rohrzucker: 3,3 *g*, die Drehungswinkel, so folgt: vor der Inversion $\alpha = 2{,}670^0$ und nach der Inversion $\alpha = -3{,}223^0$. Dieses Ergebnis entspricht den gefundenen Werten, den Blausäurezahlen sowohl wie den Drehungswinkeln in befriedigender Weise. Die Gesamtzuckermenge beträgt demzufolge 8,3 *g*.

Versuch II. Aprikosenmarmelade inländischer Herkunft. Gewöhnliche Marmeladenkonsistenz. 60 *g* wie vorher behandelt. Die Bestimmung vor der Inversion nochmals mit 30 *g* wiederholt. KCN-Titer 1 = 2,591 *ccm* 0,1 n-Lösung.

BLSZ v. d. I.: 9,95, 9,93; Mittel: 9,94; BLSZ n. d. I: 18,60. Pol. v. d. I.: $\alpha = 4{,}61^0$, $\alpha = 4{,}71^0$; Mittel: $\alpha = 4{,}66^0$; Pol. n. d. I.: $\alpha = -0{,}973^0$.

Wir berechnen wieder zunächst in bekannter Weise den Rohrzucker und finden für die Differenz von 8,66 *ccm* den zugehörigen Invertzuckerwert 3,2 *g* und mit Korrektur 3,5 *g*, was 3,33 *g* Rohrzucker entspricht. Die Blausäurezahl vor der Inversion ist relativ niedrig,

mit Rücksicht zugleich auf die Polarisationswerte muss ein Gemisch von Invertzuckern und Traubenzucker vorhanden sein mit Überwiegen des ersteren. Nach Korrektur der Blausäurezahlen zu 9,0 *ccm* und 17,6 *ccm* liegt mit Rücksicht auf die erstere das wahrscheinlichste Verhältnis vor der Inversion bei 2,5 Invertzucker zu 1,25 D. Die Berechnung der Drehungswinkel ergibt, dass diese Annahme den wirklichen Verhältnissen sich stark nähert. Wir kommen über den Ansatz 2,5 *g* IvZ, 1,4 *g* D, 3,33 *g* RZ alsbald zu dem definitiven 2,5 *g* IvZ, 1,4 *g* D, 3,2 *g* RZ, für welchen sich die Drehungswinkel berechnen: $\alpha = 4{,}66^0$ und $\alpha = -1{,}033^0$. Die Gesamtzuckermenge beträgt 7,1 *g*.

Es schien mir zur weiteren Kontrolle dieser Marmeladenversuche noch notwendig, Analysen von Zuckergemischen unter Zusatz von reinem Fruchtfleisch durchzuführen.

Da solches nicht zu Gebote stand, so wurde sogenannte Diabetiker-Aprikosenmarmelade verwendet. Diese enthielt Saccharin und etwas salicylsaures Natrium, welche, wie besondere Versuche zeigten, die Bestimmung nicht stören. Diese Marmelade von dickflüssiger Konsistenz durfte wohl im übrigen als aus reinem Fruchtfleisch bestehend betrachtet werden. Zunächst war jedoch der aus den Früchten stammende Eigenzuckergehalt festzustellen.

Versuch I. 30 *g* Diabetikermarmelade nach dem oben angegebenen Schema behandelt. KCN-Titer 1 *ccm* = 2,593 *ccm* 0,1 n-Lösung.

BLSZ v. d. I.: 5,32; BLSZ n. d. I.: 6,54. Pol. v. d. I.: $\alpha = -0{,}56^0$; Pol. n. d. I.: $\alpha = -0{,}65^0$.

Bringen wir bei der Blausäurezahl nach der Inversion die Korrektur an, so erhalten wir 5,54 *ccm*. Den beiden Blausäurezahlen, der vor der Inversion und der korrigierten nach der Inversion, entsprechen in der Kurve für Invertzucker die Werte 2,0 *g*, bezw. 2,05 *g*. Es ergibt sich also aus beiden Versuchen ein Eigenzuckergehalt dieser Diabetikermarmelade von 20% Invertzucker.

Versuch II. Es wurden 30 *g* einer Mischung verarbeitet, die auf 10 *g* 4 *g* Diabetikermarmelade, 3 *g* Invertzucker und 3 *g* Rohrzucker enthielt. Es wurde die mit Wasser verriebene Marmelade mit der Lösung der Zucker vermischt und diese Mischung filtriert. KCN-Titer 1 *ccm* = 2,598 *ccm* 0,1 n-Lösung.

BLSZ v. d. I.: 11,63; BLSZ n. d. I.: 19,04. Pol. v. d. I.: $\alpha = 2{,}165^0$; Pol. n. d. I.: $\alpha = -2{,}986^0$.

4 *g* Marmelade entsprechen 0,8 *g* Invertzucker. Invertzuckermenge vor der Inversion daher 3,8 *g*, nach der Inversion 7,0 *g* (3,8 + 3,2). Die korrigierten Blausäurezahlen lauten 10,6 und 18,0 *ccm*. Aus der Invertzuckerkurve ergibt sich für diese Werte 3,95 *g* und 7,1 *g*. Berechnet man auf Grund der bekannten Daten die Polarisationswerte, so ergibt sich für die Polarisation vor der Inversion 2,284° und für die Polarisation nach der Inversion — 3,05°. Schliesslich ergibt sich bei Berechnung des Rohrzuckers aus der Differenz der unkorrigierten Blausäurezahlen die letztere zu 7,41 *ccm*, was einer Invertzuckermenge von 2,8 *g* und mit Korrektur einer solchen von 3,1 *g* entspricht, während 3 *g* Rohrzucker 3,15 *g* Invertzucker geben.

Es zeigt sich also, dass die eingekochten Fruchtfleischbestandteile keinen wesentlichen Einfluss auf die Blausäurezahl ausüben, und ferner ergibt sich eine direkte Kontrolle für die praktische Verwendbarkeit der Marmeladenanalysen.

Diese Versuche betrachte ich natürlich keineswegs als abgeschlossen. Es wird noch eine systematischere Bearbeitung des ganzen Gebietes notwendig sein. Immerhin glaube ich, dass die Resultate der vorliegenden Bestimmungen derartige sind, dass sie mit Nutzen verwendet werden können und zur Anwendung auf anderen Gebieten anregen.

Die Anwendung des Yatrens, eines einfarbigen amphoteren Indikators.

Von

Dr. H. W. van Urk.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des Marinehospitals den Helder, Holland.

[Eingegangen am 12. November 1928.]

Yatren ist 2-Jod-1-oxychinolin-4-sulfonsäure und wird als Arzneimittel angewendet. Es ist ein gelbes Pulver. Die wässrige Lösung hat eine stark gelbe Farbe, deren Intensität abhängig ist von der Wasserstoff-Ionenkonzentration. Fügt man zu der wässrigen Lösung eine geringe Menge Alkali, so wird die Lösung entfärbt, gleichfalls durch Säure. Die Grenzen der [H˙]-Konzentration, in denen die Lösung gefärbt ist, und die Stärke der Färbung wurden von mir mit Pufferlösungen in bekannter Weise bestimmt. Dies ergab folgendes Bild:

Yatren ist ein amphoterer Elektrolyt. Wenn wir es mit X bezeichnen, hat die hydratisierte Form die Zusammensetzung H . X . OH. Das Verhältnis der wasserfreien Form zu der hydratisierten Form ist konstant:

$$\frac{H \,.\, X \,.\, OH}{X} = k.$$

X kommt in zwei Formen vor, X und $\overline{SO_3 \ldots . N}$. H (inneres Salz).

H . X . OH und X stellen zusammen die Summe des nichtdissoziierten Stoffes dar = w.

In saurer Lösung entsteht das Ion X . H', in alkalischer Lösung das Ion X . OH'. Beide Ionen sind also ungefärbt und die Farbe ist eine Eigenschaft des undissoziierten Körpers. Die Kurve stellt also die Dissoziationsrestkurve des Ampholyten dar.

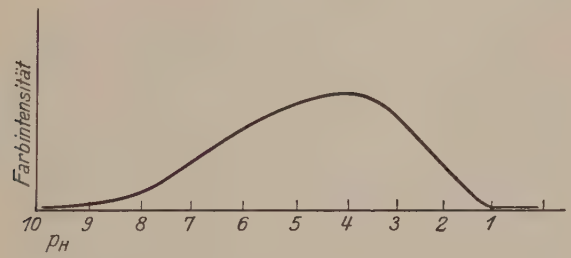


Abb. 3.

In alkalischer Lösung nimmt, wie aus der Abb. 3 hervorgeht, die Farbintensität schnell ab; sie ist bei $p_H = 8$ nur noch gering. In saurer Lösung nimmt die Stärke anfänglich zu, bis $p_H = 4$, bei welcher [H']-Konzentration die Intensität am stärksten ist, sodann nimmt die Intensität wieder ab, bis bei einem $p_H = 1$, also in stark saurer Lösung, die Lösung wieder ungefärbt ist. Aus der Abb. lässt sich weiter schon entnehmen, dass die saure Dissoziationskonstante k_a grösser ist als die basische Dissoziationskonstante k_b, in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass Sulfonsäuren ziemlich starke Säuren sind. Die kleine Dissoziationskonstante der Phenolgruppe ist dabei unberücksichtigt geblieben. Yatren könnte angewendet werden bei einer vorläufigen Abschätzung des p_H und bei Vergleichung mit Pufferlösungen einigermaßen als «Universalindikator». Man hat dabei zu berücksichtigen, dass nur die Farbintensität bei verschiedenem p_H wechselt, aber nicht der Farbton.

Am wichtigsten scheint mir aber zu sein, dass man mit diesem Indikator die p_H-Grenze bei 8 markieren kann, wofür keiner der gebräuchlichen Indikatoren angewendet werden kann, z. B. um Bicarbonate in Neutralsalzen nachzuweisen, bei Wasseruntersuchungen usw. In der Lösung eines neutralen Salzes würde bei einer Verunreinigung mit Bicarbonat p_H von 7 auf 8 steigen. Fügt man zu einer Lösung des zu untersuchenden Salzes eine Lösung des Yatrens 1 : 1000, z. B. 10 Tropfen auf 10 *ccm* Lösung, so würde eine starke Gelbfärbung anzeigen, dass keine Verunreinigung mit Bicarbonat vorliegt, eine sehr geringe Gelbfärbung würde ein p_H von 8 anzeigen, während Farblosigkeit ein p_H grösser als 8 und Verunreinigung mit Alkali anzeigen würde. In gleicher Weise könnte man das Yatren als Indikator bei Wasseruntersuchungen anwenden. Ein Vorteil dabei ist noch, dass man keine Vergleichspufferlösungen braucht.

Zusammenfassung.

Yatren ist ein einfarbiger, amphoterer Indikator, welcher gewissermaßen als «Universalindikator» zu einer vorläufigen Abschätzung des p_H-Wertes angewendet werden und ferner zur Abgrenzung des p_H bei 8, z. B. zum Nachweis von Bicarbonat in Neutralsalzen, bei Wasseruntersuchungen usw. dienen kann. Die Dissoziationskurve wurde bestimmt, woraus hervorgeht, dass die Ionen des Körpers ungefärbt sind und die Farbe dem undissoziierten Körper zugeschrieben werden muss.

Analytische Studien über Pyrophosphorsäure.

Von

Rudolf Dworzak und **Wilhelm Reich-Rohrwig.**

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

[Eingegangen am 8. November 1928.]

Zur Bestimmung von Pyrophosphorsäure neben Orthophosphorsäure sind mehrere Methoden bekannt. Da für manche Verwendungszwecke von Phosphaten (z. B. in der Industrie der Seidenbeschwerung) ein auch nur geringer Gehalt an Pyrophosphat schädlich ist, und da in der letzten Zeit neben dem krystallisierten sekundären Natriumphosphat auch ein durch Calcinieren desselben gewonnenes wasserfreies Salz in den Handel kommt, haben die Methoden zur Bestimmung von Pyro- neben Orthophosphat ausser dem allgemeinen Interesse, das ihnen zukommt, auch grosse praktische Bedeutung gewonnen, weil bei unsachgemäßer Trocknung des krystallisierten Salzes leicht ein pyrophosphathaltiges Produkt resultiert.

Aus diesen Gründen verdanken wir Herrn Professor A. Franke die Anregung, die bestehenden Trennungsmethoden auf ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit zu prüfen, bezw. leicht ausführbare neue Methoden hierfür zu suchen; daneben wurden auch die genauen Bedingungen festgestellt, bei denen sich Dinatriumphosphat in Pyrophosphat umwandelt.

Über die wesentlichen Ergebnisse unserer Versuche soll im folgenden kurz berichtet werden. Eine ausführliche Beschreibung derselben sowie Angabe weiterer Beleganalysen finden sich in der Dissertation des einen von uns (Wilhelm Reich-Rohrwig, Universität Wien 1928), auf die hiermit verwiesen sei.

I. Umwandlung von sekundärem Natriumphosphat in Natriumpyrophosphat durch Erhitzen auf höhere Temperaturen.

Da die Literaturangaben über die für die Umwandlung von sek. Natriumorthophosphat in Pyrophosphat nötige Temperaturhöhe schwanken, [H. Rose[1]) gibt sie mit 240° an, nach O. Dammer[2]) tritt sie erst bei Glühhitze ein, D. Balarew[3]) nimmt $250 \pm 2°$ als Umwandlungspunkt an], so schien es uns nicht uninteressant, einige Versuche darüber anzustellen.

Zu diesen Versuchen verwendeten wir ein Dinatriumphosphat von Kahlbaum (mit Garantieschein); dasselbe wurde bei 120° zur Konstanz getrocknet; wir überzeugten uns noch, dass dieses so getrocknete Salz auch beim Erhitzen im Vakuum (120°; 12 *mm*) keine Gewichtsabnahme mehr erleidet; es ist demnach als krystallwasserfrei anzusehen.

Dieses krystallwasserfreie Dinatriumphosphat wandelten wir einerseits durch Glühen im elektrischen Ofen in Natriumpyrophosphat um und erhielten dabei folgende Gewichtsabnahmen:

I. 0,64%, II. 0,84%, III. 0,65%, IV. 0,67%[4]), statt des mit 0,63% berechneten Gewichtsverlustes.

Anderseits wurde es in einem Platintiegel sorgfältigst[5]) bestimmte Zeiten hindurch auf Temperaturen zwischen 130 und 260° erhitzt;

[1]) Pogg. Ann. **76**, 28 (1849).

[2]) Handbuch der Anorganischen Chemie, II, 2, S. 180 (1894).

[3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **88**, 135 (1914) und **97**, 147 (1916).

[4]) Im Mittel 0,65%, wobei der aus unbekannten Gründen herausfallende Wert unberücksichtigt blieb.

[5]) Insbesondere achteten wir bei diesem wie den folgenden Versuchen darauf, dass die Tiegel und Substanzen allseits gleichmäßig auf die durch das Thermometer angezeigten Temperaturen erhitzt wurden. Die Temperaturschwankungen betrugen bei den unter 220° liegenden Angaben höchstens $\pm 2°$, über 220° höchstens $\pm 4°$. Näheres in der eingangs erwähnten Dissertation.

die Gewichtsabnahmen wurden bei den aus den beiden Skizzen (Abb. 4 und 5) ersichtlichen Temperaturen durch Wägen ermittelt.

Die Kurven sind die graphische Darstellung dieser Gewichtsabnahmen und geben die Umwandlung von Dinatriumphosphat in Pyrophosphat an, und zwar in Stundenprozenten des jeweils noch vorhandenen Orthophosphates.

Das schliesslich auch bei höheren Temperaturen (bis 1000°) bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzte Erhitzen ergab einen Gesamtverlust von

I. 52,2 *mg*, bezw. II. 829,5 *mg*, statt der berechneten
52,0 „ , „ 800,5 „ .

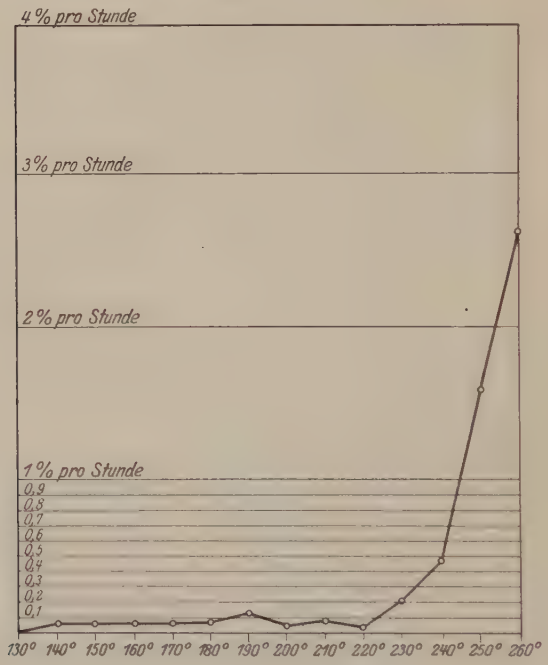


Abb. 4.

Der aus den zwei Kurven ersichtliche Verlauf der Umwandlung zeigt eine recht befriedigende Ähnlichkeit, obwohl beim ersten Versuch nur ungefähr der fünfzehnte Teil der zum zweiten verwendeten Menge Dinatriumphosphates angewandt wurde [1]). Die kleinen Unregelmäßigkeiten der Kurven bei 190, bezw. 180° lassen sich schwer erklären, doch

[1]) Einwage I 0,8196 *g* Na_2HPO_4 wasserfrei; Einwage II 12,6195 *g* Na_2HPO_4 wasserfrei.

spricht ihr gleichmäßiges Auftreten bei beiden Kurven dafür, dass sie nicht durch Zufall bedingt, sondern vielleicht auf eine geringe uns nicht bekannte Verunreinigung des Salzes zurückzuführen sein dürften.

Wenn auch aus diesen Kurven hervorgeht, dass die Umwandlung bei Temperaturen von 240° und darüber wesentlich schneller als bei tieferen vor sich geht, so müssen wir nach unseren Versuchen der Angabe dass sie überhaupt erst bei diesen Temperaturen eintritt, (Balarew 250 ± 2^0) entschieden entgegentreten.

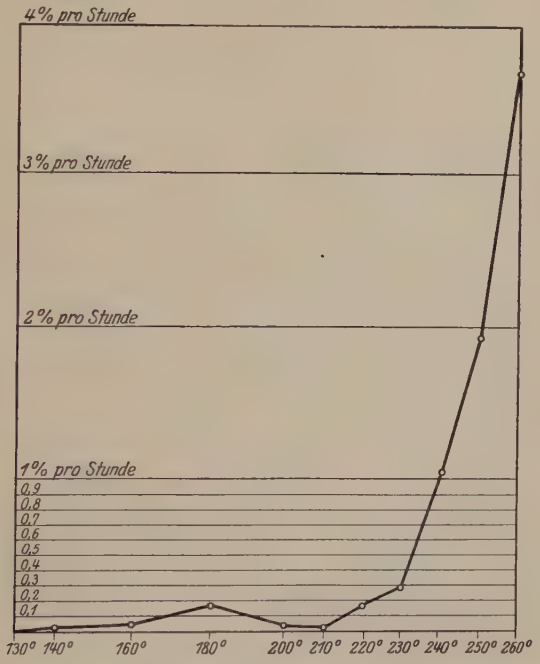


Abb. 5.

Im Besonderen konnten wir durch folgenden Versuch beweisen, dass die in unseren Kurven nur aus den Gewichtsabnahmen errechnete Umwandlung bei 220° tatsächlich zur Bildung von Pyrophosphat führt.

2,7551 *g* Na_2HPO_4, die bei 120° zur Gewichtskonstanz getrocknet waren, wurden in einen Platintiegel eingewogen und 200 Stunden hindurch auf Temperaturen von 220 ± 10^0 erhitzt. Bei der darauffolgenden Wägung betrug das Gewicht der Substanz 2,7084 *g*, was einer Gewichtsabnahme von 0,0467 *g* entspricht. Berechnet man aus dieser Gewichts-

abnahme die Menge Pyrophosphat, die durch Umwandlung aus dem Dinatriumphosphat entstanden ist, so ergibt sich folgender Wert:

$$0{,}6897\ g\ Na_4P_2O_7.$$

Die in dem Platintiegel befindliche Substanz wurde in Wasser gelöst: die Lösung wurde in einem Messkolben aufgefüllt und ein Viertel davon zur Bestimmung des Pyrophosphorsäuregehaltes nach der Trennungsmethode von M. Berthelot[1]) verwendet. Die Auswage für das Pyrophosphat beträgt 0,1499 g $Mg_2P_2O_7$; berechnet man daraus den Gehalt an Pyrophosphat, der in der Gesamtmenge vorhanden ist, so kommt man zu nachfolgendem Wert:

$$0{,}7164\ g\ Na_4P_2O_7,$$

der mit der aus der Gewichtsabnahme bei der Trocknung errechneten Zahl befriedigend übereinstimmt.

Die auf eine Stunde berechnete Umwandlung von Dinatriumphosphat in Pyrophosphat beträgt bei diesem Versuch 0,13% des Orthophosphates, was mit den in unseren Kurven gezeigten Zahlen gut übereinstimmt.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen ergibt sich zusammenfassend, dass man die Calcinierung von Dinatriumphosphat vorsichtig bewerkstelligen muss, das heisst, dass bei niedrigen Temperaturen (zweckmäßig unter vermindertem Druck) und nicht zu langen Zeiten getrocknet werden muss, da sonst eine teilweise Umwandlung in Pyrophosphat eintreten kann.

II. Die Trennung von Ortho- und Pyrophosphorsäure nach der Methode von M. Berthelot und G. André[2]).

Von den verschiedenen Möglichkeiten der gravimetrischen Trennung von Orthophosphat und Pyrophosphat schien uns die von M. Berthelot und G. André ausgearbeitete Methode von vorneherein am brauchbarsten[3]). Da aber als Testanalysen nur 3 Parallelbestimmungen bei gleicher relativer Ortho- und Pyrophosphatkonzentration angegeben waren, schien es uns notwendig, die Methode bei verschiedenem Ortho- und Pyrophosphatverhältnis nachzuprüfen.

[1]) Compt. rend. **123**, 773 (1896); vergl. diese Ztschrft. **60**, 385 u. 389 (1921).

[2]) Compt. rend. **123**, 773 (1896); vergl. diese Ztschrft. **60**, 385 u. 389 (1921).

[3]) Die Methode der Fällung der Pyrophosphorsäure neben Orthophosphorsäure mit Zinkacetat in essigsaurer Lösung war uns während der Durchführung der Versuche zur vorliegenden Arbeit noch unbekannt, weshalb wir diesbezüglich auf die Originalliteratur [Samuel J. Kiehl und Harry P. Coats Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 2180 (1927)] verweisen.

Aus unseren Versuchen ergibt sich, dass die Methode von Berthelot bei annähernd gleichem Verhältnis von Ortho- und Pyrophosphat, ferner bei Überwiegen des letzteren bis zum Grenzfall des reinen Pyrophosphates gut brauchbar ist, und dass die von Berthelot angeführte Genauigkeit bei Einhaltung der in unserer untenstehenden Arbeitsvorschrift enthaltenen Verbesserungen noch ganz erheblich gesteigert werden kann.

Bei starkem Vorherrschen von Orthophosphat jedoch muss die Trennung mit besonderer Aufmerksamkeit durchgeführt werden; aber auch dann erhielten wir keine ebenso genauen Resultate.

Nach unseren Erfahrungen wird bei Durchführung der Trennungsmethode von Berthelot am zweckmäßigsten folgende Arbeitsweise eingehalten:

Zu einer Mischung von 100 *ccm* saurer Magnesiamixtur[1]) nach B. Schmitz[2]) (55 *g* $MgCl_2 . 6H_2O$ und 105 *g* NH_4Cl im Liter mit HCl gegen Methylrot schwach angesäuert), 20 *ccm* kaltgesättigter Ammoniumchlorid- und 20 *ccm* kaltgesättigter Ammonacetatlösung wird die Lösung der Phosphate (Gesamtphosphorgehalt ungefähr 0,2 *g*) zugegeben und der ausgefallene Niederschlag in 40 *ccm* 2 n-Essigsäure gelöst. Die 200—300 *ccm* betragende Flüssigkeit wird im bedeckten Becherglase auf dem Wasserbad 4—5 Stunden erwärmt, vom Magnesiumpyrophosphatniederschlag abfiltriert und mit heissem ammoniumchlorid-, ammonacetat- und essigsäurehaltigem Wasser gewaschen. Im Filtrat fällt beim Einengen auf dem Wasserbad noch eine geringe Menge (ungefähr 0,5—3 %) des vorhandenen Pyrophosphates aus, die durch ein zweites, kleineres Filter filtriert und mit derselben Waschflüssigkeit gewaschen wird. Jetzt bleibt das Filtrat auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad meist klar[3]), das Orthophosphat kann nach der Methode von Schmitz als $MgNH_4PO_4$ gefällt werden. Die auf den Filtern vorhandenen Pyrophosphatniederschläge werden durch Aufgiessen von warmer verdünnter Salpetersäure gelöst; die Lösung wird zwecks Hydratation 1 Stunde gekocht und die Phosphorsäure nach Zugabe von 10—50 *ccm* Magnesiamixtur nach Schmitz gefällt. Bezüglich der Bestimmung geringer Mengen von Pyro- neben viel Orthophosphat verweisen wir auf die unter Versuch 3 angeführten Bemerkungen.

[1]) Die Magnesiamixtur ist also in grossem Überschuss vorhanden.
[2]) Diese Ztschrft. **45**, 513 (1906).
[3]) Andernfalls müsste man nochmals filtrieren.

Zu unseren Versuchen verwendeten wir eine Orthophosphatlösung, die nach Schmitz gestellt war: gefunden in 50 *ccm* derselben . . . . . 0,09424, 0,09438, 0,09416 *g* P . . . . . im Mittel 0,09426 *g* P.

Zur Bereitung der Pyrophosphatlösung wurden 14,3847 *g* unverwittertes $Na_4P_2O_7 . 10\,H_2O$ (Kahlbaum) ohne Erwärmen zu 1000 *ccm* gelöst; je 50 *ccm* dieser Lösung wurden zwecks Hydratisierung mit je 20 *ccm* konzentrierter Salzsäure versetzt und entweder 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt oder eine Stunde gekocht. Hierauf wurde der Gesamtphosphorsäuregehalt nach Schmitz bestimmt: gefunden in 50 *ccm* . . . . . 0,09959, 0,09976, 0,9970 *g* P . . . . . im Mittel 0,09968 *g* P[1]).

Versuch 1. Viel Pyrophosphat — wenig Orthophosphat.

Als Beispiel für diesen Fall führen wir die oben erwähnte Lösung des Natriumpyrophosphates an. Zunächst wurde mit je 50 *ccm* derselben ohne Zusatz von Orthophosphat die Trennungsmethode nach Berthelot durchgeführt. Gefunden wurde P als:

Pyrophosphat: 0,09862, 0,09859, 0,09912 im Mittel: 0,09871 *g* P.
Orthophosphat[2]): 0,00067, 0,00049, 0,00059 „ 0,00058 *g* P.

Versuch 2. Ungefähr gleiche Mengen Pyrophosphat und Orthophosphat.

Verwendet wurde ein Gemisch von je 50 *ccm* Ortho- und Pyrophosphatlösung. Die Bestimmung ergab:

	Auswage $Mg_2P_2O_7$	Daraus gefunden	In der Lösung enthalten
	g	*g* P	*g* P
Als Pyrophosphat . .	0,3536	0,09856	0,09871
Als Orthophosphat . .	0,3374	0,09405	0,09426

Versuch 3. Viel Orthophosphat — wenig Pyrophosphat.

Die Mischung enthielt ungefähr 1 Teil Phosphor als Pyrophosphat neben 10 Teilen Phosphor als Orthophosphat.

[1]) Für das eingewogene Salz ergibt sich daraus ein Gehalt von
P = 13,86 %, berechnet für $Na_4P_2O_7 . 10\,H_2O$ . . . . . 13,91 %.
Gewichtsverlust beim Trocknen (110°) . . . . . 40,49 %
Wassergehalt berechnet für $Na_4P_2O_7 . 10\,H_2O$ . . . . . 40,37 %.
Diese Daten führen wir als Beweise der weitgehenden Reinheit des angewandten Salzes an.

[2]) Eine nähere Untersuchung, ob diese Menge Orthophosphat von einer geringfügigen Verunreinigung des Natriumpyrophosphates herrührt oder sich bei der Methode von Berthelot bloss scheinbar ergibt, schien uns wegen der unbedeutenden Menge nicht erforderlich.

Wir versetzten diese Mischung mit den oben beschriebenen Zusätzen, doch fiel auch nach längerem Stehen auf dem Wasserbad überhaupt kein Niederschlag aus; erst nach dem allmählichen Abstumpfen der Essigsäure mit Ammoniak konnten wir eine Fällung der Pyrosäure erzielen; doch war die Fällung auch jetzt keine vollständige und der hier fehlende Phosphor wurde beim Orthophosphat zuviel gefunden.

Brauchbare Werte erhielten wir erst, nachdem wir bei gleicher Verwendung aller Zusätze, mit Ausnahme der Essigsäure, von der wir nur 1—5 *ccm* doppeltnormaler Lösung zusetzten, die Lösung auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eindampfen liessen, dann den Niederschlag abfiltrierten usw.

Die dabei erhaltenen Werte waren die folgenden:

	Auswage $Mg_2P_2O_7$ *g*	Daraus gefunden *g* P	In der Lösung enthalten *g* P
Als Pyrophosphat . .	0,0670	0,01868	0,01974
Als Orthophosphat . .	0,6809	0,1898	0,1885

Die hier angeführten Analysen sind nur als Beispiele aus einer grösseren Anzahl tatsächlich durchgeführter Bestimmungen zu betrachten. Wir haben auch sonst im Verlaufe der vorliegenden Arbeit die Trennungsmethode von Berthelot wiederholt mit gutem Erfolg durchgeführt.

III. Neue maßanalytische Bestimmung von Pyrophosphat.

a) Grundlagen und zusammenfassende Darstellung der Titrationsversuche.

Wie bekannt[1]), geben Metallsalzlösungen mit Pyrophosphaten Fällungen, die sich im Überschuss des Fällungsmittels zu komplexen Verbindungen lösen; dieses Verhalten ist eines der wichtigsten Unterscheidungsmerkmale von Pyro- und Orthophosphat, da das letztere mit Metallsalzen wohl Fällungen gibt, die jedoch im Phosphatüberschuss unlöslich sind.

Wir konnten uns leicht davon überzeugen, dass im Falle gleichzeitiger Anwesenheit von Ortho- und Pyrophosphat bei Zugabe von Metallsalzlösung eine Fällung des Orthophosphates solange verhindert wird, bis eine grössere Metallsalzmenge vorhanden ist, als in dem löslichen Pyrophosphatkomplex gebunden wird. Erweist sich die durch das Pyro-

[1]) Nähere Literaturangaben siehe Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., I, 3, S. 177 (1911).

phosphat maximal in Lösung gehaltene Metallsalzmenge als unbeeinflusst durch die Menge daneben etwa vorhandenen Orthophosphates, so ist damit die Möglichkeit gegeben, Pyrophosphat auch neben Orthophosphat durch Titration bis zum Auftreten einer Fällung mit Metallsalzlösungen bekannten Gehaltes maßanalytisch zu bestimmen.

Als Beispiel eines im Überschuss des Pyrophosphates leicht löslichen Metallsalzes lässt sich das vierwertige Zinn anführen; da sich der durch das Pyrophosphat aus einer Zinnsalzlösung erzeugte Niederschlag besonders leicht im Überschuss des Fällungsmittels löst, verwendeten wir zu unseren ersten Versuchen Stannichloridlösungen von bekanntem Gehalt.

Versetzt man eine Lösung von quaternärem Pyrophosphat allmählich aus einer Bürette mit Stannichloridlösung, so fällt ein Niederschlag aus, der sich beim Umrühren alsbald wieder löst; beim quantitativen Verfolgen des Reaktionsverlaufes zeigt sich, dass die einfallenden Tropfen der Zinnlösung erst dann eine auch beim Umrühren beständige Trübung bewirken, wenn das Verhältnis 1 Sn : 2 P_2O_5 erreicht ist. Setzt man dagegen einer Dinatriumphosphatlösung eine Zinnchloridlösung zu, so erzeugt der erste Tropfen eine auch beim Umrühren beständige Trübung der Lösung.

Ein anderes Verhalten zeigen Mischungen von sekundärem Ortho- und quaternärem Pyrophosphat. Enthält eine derartige Lösung wenig Orthophosphat, so wird das oben angegebene Verhältnis von Pyrophosphat zu Zinn annähernd eingehalten. Bei vorwiegender Anwesenheit von Orthophosphat dagegen erhält man für eine Titration unbrauchbare Werte, da das Verhältnis Sn : P_2O_5 (Pyrophosphat) zwischen 1 : 1 und 1 : 2 liegt.

Man muss also annehmen, dass bei der Titration einer Pyrophosphatlösung allein die Umsetzung nach folgender Gleichung erfolgt:

$$2\,Na_4P_2O_7 + SnCl_4 = Na_4\,[Sn(P_2O_7)_2] + 4\,NaCl,$$

wofür auch die am Ende der Titration festgestellte neutrale Reaktion der Lösung gegen Methylorange spricht. Bei Anwesenheit von grösseren Mengen Orthophosphat bei einer Mischung der beiden Salze jedoch scheint das Orthophosphat teilweise in den Komplex einzutreten, dadurch wird das zuerst angeführte stöchiometrische Verhältnis (1 Sn : 2 P_2O_5) verändert. Mit einer gestellten Stannichloridlösung lässt sich also auf diesem Wege der Gehalt einer reinen Pyrophosphatlösung ermitteln, wobei auch geringe Mengen Orthophosphat nicht stören; bei Anwesenheit des letzteren in namhafter Menge werden die Werte derartig verschoben,

dass sie zur Bestimmung des Pyrophosphatgehaltes einer Mischung völlig unbrauchbar sind.

Ausser Zinn zeigen auch die anderen Schwermetallsalze ein ähnliches Verhalten gegen Ortho- und Pyrophosphat. Nach orientierenden Versuchen mit verschiedenen Metallsalzen schien uns schliesslich das Uran in Form einer Uranylacetatlösung die geeignetste Titerflüssigkeit für unsere Zwecke.

Versetzt man eine Lösung von quaternärem Natriumpyrophosphat tropfenweise mit einer Uranylacetatlösung, so fällt ein Niederschlag aus, der sich — anfangs sofort, gegen Ende immer langsamer — löst, bis das Verhältnis 1 UO_2 : 2 P_2O_5 [1]) erreicht ist; die ersten überschüssig zugesetzten Tropfen der Uranylacetatlösung bewirken dann eine Trübung, die auch bei langem Umrühren bestehen bleibt. Es sei gleich an dieser Stelle erwähnt, dass bei raschem Zufliessen der Uranylacetatlösung zunächst überhaupt kein Niederschlag entsteht, die Lösung auch bei Überschreiten des oben angeführten Verhältnisses klar bleibt und bloss eine grünliche Opalescenz zeigt. Erst nach mehrstündigem Stehen flockt ein der Menge des überschüssig zugesetzten Uranylsalzes entsprechender Niederschlag aus.

Setzt man hingegen einer Lösung von Dinatriumphosphat Uranylacetatlösung zu, so bewirkt der erste einfallende Tropfen eine auch beim Umrühren beständige Trübung.

Nach den Erfahrungen, die wir bei den mit einer Zinnsalzlösung durchgeführten Titrationsversuchen gesammelt hatten, schien es uns notwendig, zunächst festzustellen, ob innerhalb gewisser Grenzen Unabhängigkeit von der Verdünnung besteht, und ob bei Ortho- und Pyrophosphatgemischen verschiedener Zusammensetzung der Uranverbrauch stets nur von der Menge angewandten Pyrophosphates abhängig sei. Die erste Bedingung erwies sich als erfüllt; dasselbe lässt sich von der zweiten behaupten, wenn man die oben erwähnten Übersättigungserscheinungen dadurch vermeidet, dass man die Uranylsalzlösung tropfenweise einträgt und das endgültige Ergebnis der Titration erst nach mehrstündigem Stehen feststellt. Bezüglich der Übersättigungs-

[1]) Man kann auch hier, wie früher beim Zinn, die Bildung eines komplexen Natriumuranylpyrophosphates annehmen, die vielleicht nach folgender Gleichung:

$$UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2\ Na_4P_2O_7 = Na_6[UO_2(P_2O_7)_2] + 2\ NaC_2H_3O_2$$

erfolgt. Während wir beim Zinn keinerlei Versuche unternahmen, das entstehende Komplexsalz zu isolieren, gelang hier seine Darstellung (Abschnitt d)

erscheinungen wurden Versuche angestellt, ob sie nicht durch Zusatz von Elektrolyten verhindert oder wesentlich gebessert werden könnten; hierbei wurde festgestellt, dass ein Zusatz geringer Mengen Ammoniak (maximal einige *ccm* normaler Lösung bei einem Volumen der Lösung von etwa 150 *ccm*) am günstigsten in diesem Sinne wirkt. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse ergibt sich schliesslich die am Ende des experimentellen Abschnittes angeführte Arbeitsvorschrift. Die Methode liefert gut brauchbare Werte, nur bei Gemischen mit sehr viel Pyrophosphat neben wenig Orthophosphat wird der Endpunkt schwerer erkennbar; die gute Durchführbarkeit in allen anderen Bereichen, insbesondere bei Mischungen, die wenig Pyrophosphat enthalten und bei denen die Methode von Berthelot Schwierigkeiten bereitet, verdient hervorgehoben zu werden.

Die Ausarbeitung dieser auf neuer Grundlage beruhenden Titration schien uns deshalb nicht überflüssig, da, wie wir im folgenden Kapitel zeigen werden, die auf acidimetrischer Grundlage beruhende indirekte Titrationsmethode nicht nur langwieriger ist, sondern auch dann, wenn sie prinzipiell richtig ausgeführt wird, die Genauigkeit der Urantitration nicht erreicht.

b) Experimentelle Daten.

1. Titrationsversuche mit Zinntetrachlorid.

Durch Eingiessen von etwa 50 *g* wasserfreien Stannichlorids in eisgekühltes Wasser und nachheriges Auffüllen auf 200 *ccm* stellten wir uns eine haltbare Vorratslösung her; zur Gehaltsbestimmung und zu den Titrationen wurden Lösungen verwendet, die aus dieser durch Verdünnen auf das zehnfache Volumen erhalten wurden. Enthalten in 10 *ccm* der unverdünnten Lösung: 1,1102 *g* Sn (bestimmt als SnO_2).

Titrationsversuche mit Pyrophosphat: Zu den Versuchen wurden mehrere Einwagen von Natriumpyrophosphat in Wasser gelöst und mit der verdünnten Stannichloridlösung bei Zimmertemperatur unter Umrühren bis zur bleibenden Trübung titriert. Als Beispiele führen wir drei bei verschiedenen Verdünnungen durchgeführte Titrationen an, die erkennen lassen, dass das stöchiometrische Verhältnis 1 Sn : 2 P_2O_5 bei allen recht genau eingehalten ist, sodass man danach den Gehalt einer Lösung von quaternärem Pyrophosphat mit Stannichloridlösung bestimmen kann.

Eingewogen als $Na_4P_2O_7 . 10\,H_2O$ *g*	Gelöst in Wasser *ccm*	Verbrauchte verd. $SnCl_4$-Lösung *ccm*	Daraus berechnet Verhältnis Sn : P_2O_5 (Pyrophosphat)
0,8027	200	30,2	1 : 2,0002
0,7951	150	30,1	1 : 1,9876
0,7987	70	30,3	1 : 1,9836

Titrationsversuche mit Orthophosphat: Mehrere Einwagen von $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$ wurden in verschiedenen Mengen Wasser gelöst; bei Titration mit der verdünnten Stannichloridlösung genügten stets 1—2 Tropfen (unter 0,1 *ccm*) derselben zur Erzeugung merklicher Trübung.

Titrationsversuche mit Mischungen von Ortho- und Pyrophosphat. Wie aus den unten angeführten Beispielen hervorgeht, ist das stöchiometrische Verhältnis beim Auftreten der ersten Trübung kein konstantes. Ausserdem möchten wir erwähnen, dass der Endpunkt der Titration bei Gemischen schwer erkennbar ist.

Vorhanden Gramm P_2O_5 als Orthophosphat *g*	Pyrophosphat *g*	Verbrauch an verd. $SnCl_4$-Lösung *ccm*	Verhältnis Sn : P_2O_5 daraus errechnet
0,7419	0,8046	30,50	1 : 1,986
0,7389	0,8002	30,18	1 : 1,9953
0,7825	0,2653	19,0	1 : 1,051
0,7819	0,2651	14,15	1 : 1,410
0,4800	0,2026	7,7	1 : 1,977
0,4314	0,1140	5,3	1 : 1,619

2. Titrationsversuche mit Uranylacetat.

Die verwendete Lösung enthielt 0,11908 *g* U in 10 *ccm*; die Gehaltsbestimmung war durch Fällen als Ammoniumuranat und Überführung desselben in U_3O_8 erfolgt.

Unabhängigkeit des Uran-Pyrophosphatverhältnisses von der Verdünnung. Lösungen, von denen jede 0,1383 *g* P_2O_5 als Pyrophosphat und 0,1381 *g* P_2O_5 als Orthophosphat enthielt, wurden mit Wasser auf die angegebenen Volumina verdünnt; die Uranlösung wurde tropfenweise bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Die Werte sind Mittel aus zwei gleichartigen Bestimmungen.

Flüssigkeitsvolumen *ccm*	Verbrauchte Uranylsalzlösung *ccm*	Verhältnis U : P_2O_5 (Pyrophosphat)
50	9,92	1 : 1,963
100	9,97	1 : 1,953
200	10,02	1 : 1,943

Unabhängigkeit des Uran-Pyrophosphatverhältnisses von der relativen Konzentration von Ortho- und Pyrophosphat. Bei diesen Versuchen wurde der Phosphorgehalt derartig

auf Pyro- und Orthophosphat verteilt, dass er im ganzen ungefähr gleichblieb und von 100 Teilen a) 100, b) 90, c) 50, d) 10, e) 0 Teile als Pyrophosphat und der Rest als Orthophosphat in der Lösung vorhanden waren. Der angeführte Verbrauch an Uranylacetatlösung ist jeweils das Mittel zweier Bestimmungen. Berechnet man unter der Annahme des Verhältnisses $U : P_2O_5$ (Pyrophosphat) $= 1 : 2$ den Gehalt an Pyrophosphat-P_2O_5 in % des Gesamt-P_2O_5, so erhält man die in Spalte 5 angeführten Werte, denen zum Vergleich in Spalte 6 die nach der Einwage vorhandenen % Pyrophosphat-P_2O_5 gegenübergestellt sind [1]).

	1	2	3	4	5	6
	Pyroph. in P_2O_5	Orthoph. in P_2O_5	Verbrauch an Uranylsalzlösung	Verhältnis $U : P_2O_5$ (Pyrophosphat)	Pyroph.-P_2O_5 gefunden	In % des Ges. P_2O_5 angewandt
	g	*g*	*ccm*		%	
a)	0,2766	0,0000	20.04	1 : 1,943	102.92	100,—
b)	0,2489	0,0308	17,97	1 : 1,950	91,46	89,18
c)	0,1383	0,1381	9,97	1 : 1,953	51,24	50,04
d)	0,0277	0,2458	1,88	1 : 2,074	9,77	10,13
e	0,0000	0,2760	0,1	—	—	—

c) Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Pyrophosphat neben Orthophosphat mit Uranylacetat auf titrimetrischem Wege und Beispiele dazu.

Die zu der Bestimmung zu verwendende Uranylacetatlösung bereitet man durch Auflösen von 20 *g* Uranylacetat in Wasser zu 1000 *ccm* man bestimmt ihren Urangehalt gravimetrisch; die Lösung ist viele Monate haltbar [2]). 50 *ccm* einer derartigen Uranlösung zeigen ungefähr 1,25 *g* $Na_4P_2O_7$ (wasserfrei) an; verwendet man zur Einzelbestimmung eine ähnliche Einwage, so kommt man mit dem Inhalt einer Bürette sicher aus.

[1]) Die vorstehenden Versuche wurden ohne Zuwarten ausgeführt; hierbei können Übersättigungserscheinungen auftreten, deren störenden Einfluss wir später durch längeres Stehenlassen der Proben ausschalteten; trotzdem ergeben sich bereits diese ziemlich befriedigenden Resultate.

[2]) Nach fünfmonatigem Stehen hatte sich bei einer derartigen Lösung ein so geringer Niederschlag gebildet, dass nach dem Abfiltrieren desselben die Lösung praktisch unverändert war, wovon wir uns durch neuerliche Titerstellung überzeugen konnten.

Hat man den Pyrophosphatgehalt eines Salzes zu ermitteln, so macht man eine ungefähr 25 *g* wasserfreiem Salz entsprechende Einwage und löst sie in Wasser zu 500 *ccm*.

Mit 25 *ccm* dieser Lösung wird zuerst die sogenannte Vortitration ausgeführt, das heisst dieselben werden in einem 400 *ccm* Becherglas auf 150 *ccm* verdünnt und dann unter stetem Umrühren mit der Uranylacetatlösung tropfenweise versetzt, bis eine auch beim Umrühren beständige Trübung entsteht. Daraus ergibt sich bereits der annähernde Gehalt an Pyrophosphat. Zur genauen Ermittlung des Pyrophosphatgehaltes führt man eine Serie von etwa 10 Einzelbestimmungen aus, bei denen ebenfalls je 25 *ccm* der ursprünglichen Lösung auf 150 *ccm* verdünnt angewendet werden. Man versetzt die so vorbereiteten Einzelproben in dem durch die Vortitration ermittelten Bereich derart mit der Uranylacetatlösung, dass bei jeder Bestimmung um einen Kubikzentimeter mehr, bezw. weniger als bei der vorhergehenden zugesetzt wird [1]).

Überdies ist, wie im theoretischen Abschnitt erwähnt, ein geringer Ammoniakzusatz zweckmäßig; man hält sich zu diesem Zwecke eine annähernd n-Ammoniaklösung vorrätig, von der man bei einem Verbrauch

von rund	10 *ccm*	Uranlösung	$^1/_{10}$ *ccm*	n-Ammoniak	zusetzt		
„ „	20 „	„	$^1/_2$ „	„	„		
„ „	30 „	„	$1\,^1/_2$ „	„	„		
„ „	40 „	„	$2\,^1/_2$ „	„	„		
„ „	50 „	„	4 „	„	„		

Nach mindestens 6 Stunden Stehen stellt man fest, in welchen Einzelproben der Serie sich ein Niederschlag gebildet hat und welche klar geblieben sind. Der richtige Verbrauch liegt zwischen der Bestimmung mit dem kleinsten Niederschlag und der ersten klar gebliebenen. Die Abstufung lässt sich eventuell auf $^1/_2$ *ccm* unterteilen.

Aus der Tatsache, dass 1 U . . . . $2\,P_2O_5$ (Pyrophosphat) anzeigt, errechnet sich: 1 *g* U . . . . . 2,234 *g* $Na_4P_2O_7$

1 *g* U . . . . . 1,1930 *g* P_2O_5 (Pyrophosphat)

1 *g* U . . . . . 0,5214 *g* P (Pyrophosphat).

Im folgenden führen wir drei Analysen von Pyro- und Orthophosphatgemischen an, deren Pyrophosphatgehalt nach der oben gegebenen Arbeitsvorschrift durch Titration mit Uranylacetat ermittelt wurde.

[1]) Erfahrungsgemäß erzielt man bei der Vortitration namentlich bei grösserem Pyrophosphatgehalt eher zu hohe Werte, so dass es angezeigt erscheint, mehr Stufen unter als über dem Verbrauch der Vortitration anzusetzen.

I. Ein Gemisch gestellter Ortho- und Pyrophosphatlösung wurde im Messkolben auf 500 *ccm* gebracht; in diesen 500 *ccm* waren enthalten:

2,6272 *g* P_2O_5 als Na_2HPO_4 und 3,8530 *g* P_2O_5 als $Na_4P_2O_7$.

Die Versuche wurden mit je 50 *ccm* dieser Lösung ausgeführt.

Vortitration: 31 *ccm* Uranlösung entsprechen 4,40 *g* P_2O_5 (Pyrophosphat). Es wurden nun 8 Einzelversuche mit gestaffelten Mengen Uranylacetatlösung angesetzt; nach 12stündigem Stehen wurde folgendes Resultat beobachtet:

25,7, 26,7, 27,7 *ccm* Uranlösung	kein Niederschlag, klar
28,7 „ „	geringe Trübung
29,7 „ „	geringer Niederschlag
30,7, 31,7, 32,7 „ „	starker Niederschlag.

Der mittlere Uranverbrauch zwischen der ersten trüben und letzten klar gebliebenen Einzelbestimmung ist 28,2 *ccm*; daraus gefunden im ganzen Kolben 4,006 *g* (statt 3,853 *g*) P_2O_5 (Pyrophosphat).

II. Eine Mischung von 6,1942 *g* $Na_4P_2O_7$ und 47,68 *g* krystallisiertem Dinatriumphosphat wurde in Wasser gelöst; die Lösung wurde auf 500 *ccm* gebracht. Die Versuche wurden mit je 25 *ccm* dieser Lösung ausgeführt.

Vortitration: 14,5 *ccm* Uranlösung entsprechen 7,71 *g* $Na_4P_2O_7$. Nach 3—4stündigem Stehen war ein reichlicher Niederschlag ausgefallen; 10 Einzelproben mit Zusatz von je 0,1 *ccm* n-Ammoniak wurden mit gestaffelten Mengen Uranylacetatlösung versetzt; nach 12stündigem Stehen wurde folgendes Resultat beobachtet:

10, 10,5 11 *ccm* Uranlösung	kein Niederschlag, klar
11,5 „ „	geringe Trübung
12, 12,5 „ „	geringer Niederschlag
13, 13,5, 14, 14,5 „ „	starker Niederschlag.

Der mittlere Uranverbrauch zwischen der ersten trüben und letzten klar gebliebenen Einzelbestimmung ist 11,25 *ccm*; daraus gefunden im ganzen Kolben 5,986 *g* (statt 6,194 *g*) $Na_4P_2O_7$.

III. 25,1022 *g* eines durch Trocknen bei zu hohen Temperaturen teilweise umgewandelten Dinatriumphosphats des Handels, dessen Pyrophosphatgehalt nach der Methode von Berthelot mit 27,15% ermittelt worden war, wurden in Wasser zu 500 *ccm* gelöst. Die Versuche wurden mit je 25 *ccm* dieser Lösung ausgeführt.

Vortitration: 13,5 *ccm* Uranlösung entsprechen einem Gehalte von 28,7% $Na_4P_2O_7$.

10 Einzelversuche mit Zusatz von je 0,1 *ccm* n-Ammoniak wurden mit gestaffelten Mengen Uranylacetatlösung versetzt; nach 12stündigem Stehen wurde folgendes Resultat beobachtet:

12,0, 12,5, 13,0 *ccm* Uranlösung	kein Niederschlag, klar
13,5 „ „	geringe Trübung
14,0 „ „	geringer Niederschlag
14,5 ff. „ „	starker Niederschlag.

Das Mittel zwischen dem Uranverbrauch der ersten trüben und letzten klar gebliebenen Einzelbestimmung ist 13,25 *ccm*; daraus errechnet sich ein Gehalt

des untersuchten Salzes an Pyrophosphat von 28,09% (statt 27,15% nach Berthelot).

d) Darstellung eines Komplexsalzes aus Uranylacetat und Natriumpyrophosphat.

Wie erwähnt, bildet die Grundlage für die fällungsanalytische Titrationsmethode der Pyrophosphorsäure die Eigentümlichkeit derselben, mit Schwermetallsalzen im allgemeinen leicht lösliche Komplexsalze zu geben. Wie aus den Vorversuchen bei der Zinntitration ersichtlich, scheint bei gleichzeitiger Anwesenheit von Orthophosphorsäure diese in den Komplex eintreten zu können; aber auch die Pyrophosphorsäure allein dürfte die Fähigkeit zur Bildung verschiedener Komplexsalze[1]) mit den einzelnen Schwermetallsalzen besitzen. Vom Uran wurde ein Salz der Zusammensetzung $Na_2(UO_2P_2O_7)$ (Verhältnis $U : P_2O_5 = 1:1$)[2]) von A. Rosenheim und H. Gläser[3]) isoliert, das schon früher von L. Ouvrard[4]) auf pyrogenem Weg erhalten worden war.

Der Endpunkt unserer Titration deutet auf die Bildung eines Salzes hin, in dem $U:P_2O_5$ (Pyrophosphat) im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 vorliegen. Wir unternahmen den Versuch durch Zusammengeben von Uranylacetat und Natriumpyrophosphat im angegebenen Verhältnis dieses Salz zu isolieren.

1,265 *g* $Na_4P_2O_7$ und 0,9908 $UO_2(CH_3.COO)_2$ wurden in wässriger Lösung vereinigt, die klare Lösung wurde unter 30° im Vakuum eingeengt, bis sich zunächst eine ölige Schicht[5]) abschied, das Eindampfen wurde schliesslich bis zur vollständigen Trockene fortgesetzt. Der fein zerriebene Rückstand wurde mit absolutem Alkohol wiederholt ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung ging. Die alkoholische Lösung hinterliess beim Abdunsten 0,4 *g* fast reines Natriumacetat; Uranylsalz und Phosphorsäure wurden hier nur in unmerklichen Mengen gefunden. Der gelb gefärbte Rückstand zeigte unter dem Mikroskop ein einheitliches, krystallines Aussehen. Beim Trocknen bei 140° erlitt derselbe einen Gewichtsverlust von nur 2% und erwies sich dann als konstant und nicht hygroskopisch.

---

[1]) Bezüglich des Urans vergl. P. Pascal, Compt. rend. **157**, 932 (1913); Bull. soc. chim. de France [4] **13**, 1089 (1913).

[2]) Bei Vorversuchen zur Urantitration in essigsaurer Lösung erhielten wir einen bedeutend höheren Uranverbrauch als in neutraler Lösung, der recht gut dem Verhältnis $U : P_2O_5 = 1:1$ entsprach.

[3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **153**, 126 (1926).

[4]) Compt. rend. **110**, 1333 (1890).

[5]) Eine ähnliche Beobachtung machte schon J. F. Persoz, Ann. der Chem. **65**, 163 (1848).

Wie erwähnt war das Salz durch Zusammenfügen der Bestandteile $UO_2(CH_3.COO)_2 + 2\,Na_4P_2O_7$ hergestellt worden. Aus dem getrockneten Rückstand lösten sich bei der Behandlung mit Alkohol 2 Mol Natriumacetat (berechnet 0,41 *g*), aber kein Uranylacetat heraus. Ob der Rest ein einheitliches Salz der Formel $Na_6.UO_2.2P_2O_7$[1]) ist, oder ein Gemenge von $Na_4UO_2P_2O_7$[2]) und $Na_4P_2O_7$, liesse sich auch durch seine Analyse nicht entscheiden; für die Einheitlichkeit sprechen jedoch sein Aussehen unter dem Mikroskop, das erstmalige Auftreten eines Niederschlages bei der Titration gerade nach Überschreiten dieses Verhältnisses und noch besonders die ziemlich schwere Löslichkeit des Natriumpyrophosphates in Wasser, die dasselbe beim Einengen schon bedeutend früher hätte auskrystallisieren lassen.

Beim Erhitzen im Glühröhrchen gibt das Salz zunächst etwas Wasser ab, bei dunkler Rotglut schmilzt es zu einer opaken Masse, die unter leichtem Aufschäumen in eine grüne, glasige Schmelze übergeht.

IV. Über titrimetrische Bestimmungsmethoden von Ortho- und Pyrophosphorsäure nebeneinander, beruhend auf der verschiedenen Basizität derselben.

a) Nachprüfung der Methode von Aoyama und Einschränkung ihres Anwendungsbereiches, Ausarbeitung der Titration für Phosphatgemische beliebiger Alkalität.

Da man ausser der von Berthelot und André[3]) ausgearbeiteten gravimetrischen Methode keine brauchbare Bestimmungsmöglichkeit von Pyrophosphat neben Orthophosphat hatte[4]), schien uns das kurze, auf eine neue titrimetrische Bestimmungsmethode[5]) hinweisende Referat im Chem. Zentrbl. **96**, II, 2009 (1925) bemerkenswert. Wir unterzogen die Methode von S. Aoyama, die trotz der Nachteile einer mehrfach indirekten Analyse die Möglichkeit bietet, Ortho-, Pyro- und Metaphosphat nebeneinander zu bestimmen, während bei der Trennung nach Berthelot nur Ortho- und Pyrophosphat vorhanden sein dürfen, einer kurzen Prüfung auf ihre Anwendbarkeit und Genauigkeit. Auch die in dem Zentralblattreferat angegebene Originalliteratur bietet für die praktische Ausführung der Trennung keine näheren Anhaltspunkte[6]). Die Trennung beruht auf folgendem Prinzip:

[1]) Abgesehen von einem eventuellen Krystallwassergehalt, auf den einzugehen prinzipiell verzichtet wurde.

[2]) Rosenheim und Gläser a. a. O.

[3]) a. a. O.

[4]) Vergleiche Anmerkung 3, S. 18.

[5]) Die Grundlagen dieser Trennung sind durch die Arbeiten von D. Balarew [Ztschrft. f. anorg. Chem. **99**, 184 (1917); vergl. diese Ztschrft. **64**, 279 (1924)] gegeben, nur beziehen sie sich dort lediglich auf die Trennung der freien Säuren.

[6]) Journ. Pharm. Soc. Japan 1925, S. 7; vergl. diese Ztschrft. **69**, 127 (1926).

Die neutrale, wässrig-alkoholische (50%) Lösung wird mit einer gemessenen Menge 0,1 n-Silbernitratlösung versetzt, der Niederschlag wird abgesaugt; im Filtrat wird die überschüssige Silberlösung nach Volhard bestimmt und daraus die zur Fällung verbrauchte 0,1 n-Silbernitratlösung berechnet (a *ccm*). Man suspendiert die Silbersalze in Wasser, leitet Schwefelwasserstoff ein und engt das Filtrat unter 40° ein. Dieses wird mit 0,1 n-Kalilauge zuerst mit Methylorange (b *ccm*), dann mit Phenolphthalein (vom Beginn der Titration an c *ccm*) bis zum jeweiligen Farbenumschlag titriert. Bezeichnet man mit x, y, z die *ccm* 0,1 n-Lauge, die der vorhandenen Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure äquivalent sind (Orthoph. = 3x, Pyroph. = 4y, Metaph. = z), so lassen sich aus nachfolgenden Gleichungen die gesuchten Werte berechnen:

$$3x + 4y + z = a$$
$$x + 2y + z = b$$
$$2x + 4y + z = c.$$

Für das Verständnis des folgenden erscheint es uns nicht ganz unwichtig, einiges über die alkalimetrischen Umschlagspunkte der Phosphorsäuren vorauszuschicken. Bekanntlich reagiert ein primäres Orthophosphat ebenso wie das sekundäre Pyrophosphat gegen Methylorange genau neutral; gegen Phenolphthalein zeigt ein sekundäres Orthophosphat nur schwach alkalische Reaktion, während das quaternäre Pyrophosphat viel stärker alkalisch reagiert[1]); diesen Unterschied konnten wir leicht bei Verwendung von Thymolblau als Indikator zeigen: Sekundäres Alkaliorthophosphat reagiert dagegen sauer (farblos), das quaternäre Alkalipyrophosphat alkalisch (blau). Dieses Verhalten lässt sich zur qualitativen Prüfung verwenden, ob ein calciniertes Dinatriumphosphat pyrophosphathaltig sein kann. Versetzt man aber eine sekundäre Ortho- oder eine quaternäre Pyrophosphatlösung mit viel Kochsalz und kühlt auf 0° ab, so wird der Unterschied in der Alkalität kaum messbar; die Orthophosphatlösung reagiert gegen Phenolphthalein genau neutral, die Pyrophosphatlösung nach Zusatz ganz geringer Mengen 0,1 n-Säure. In allen Fällen ist aber der Unterschied in der Alkalität ein so geringer, dass man ihn zu quantitativen Messungen weder auf acidimetrischem, noch auf elektrometrischem Wege heranziehen kann.

Um auf die Trennungsmethode von Aoyama zurückzukommen, so möchten wir zunächst erwähnen, dass der Ausdruck, die «neutral gemachte Lösung» ungenau oder vielmehr irreführend ist. Verzetzt man z. B. die Lösung eines Gemisches von Dinatriumphosphat und quaternärem Natriumpyrophosphat, die gegen Phenolphthalein sogar schwach alkalisch reagiert, mit Silbernitrat und verfährt weiter in der angegebenen

[1]) G. v. Knorre, Ztschrft. f. anorg. Chem. **24**, 369 (1900).

Weise, so ist bekanntlich [1]) trotzdem die Fällung der Silbersalze nicht vollständig, sondern $^1/_3$ der Ortho-Phosphorsäure bleibt im Filtrat. Die Angabe, dass man die neutral gemachte Lösung der Phosphate zur Analyse zu verwenden hat, ist demnach dahin abzuändern, dass die Neutralsalze (Me_3PO_4, $Me_4P_2O_7$, $MePO_3$) vorliegen müssen, wodurch die Methode, wie sie von Aoyama angegeben wird, sich in ihrer Anwendbarkeit auf einen Spezialfall beschränkt.

Wir mussten daher zunächst einen geeigneten Weg suchen, beliebig saure Phosphatgemische in die Neutralsalzgemische überzuführen. Man besitzt hierzu, d. h. um das letzte Drittel der Orthophosphorsäure zu neutralisieren, verschiedene Möglichkeiten [2]). Da nach den Untersuchungen von Balarew die zwei ersten hierfür vorgeschlagenen Methoden nicht ganz exakte Resultate geben und ausserdem in den Trennungsgang von Aoyama kaum einzufügen sind, so verwendeten wir die von ihm angegebene Methode [3]), die auf folgender Erwägung beruht:

Nach der erwähnten Gleichung (vergl. Anm. [1]) bleibt beim Versetzen eines sekundären Orthophosphates mit überschüssiger Silbernitratlösung ein Drittel der Phosphorsäure in Lösung; versetzt man diese Lösung mit überschüssigem Silbernitrat und Lackmoid als Indikator, so kann man die Phosphorsäure wie folgt mit 0,1 n-Lauge titrieren:

$$H_3PO_4 + 3\ AgNO_3 + 3\ KOH = Ag_3PO_4 + 3\ KNO_3 + 3\ H_2O.$$

Der erste Tropfen überschüssiger Lauge bewirkt den Farbumschlag des Lackmoids, der aber erst nach Absitzenlassen des Niederschlages gut erkennbar wird. Um die dadurch verursachte längere Dauer der Titration zu vermeiden, führten wir sie ohne Anwendung von Lackmoid durch und verwendeten das mit überschüssiger Lauge ausfallende Silberoxyd als Indikator [4]). Neutralisiert man nämlich, wie in obenstehender

[1]) R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., I., S. 415, a. a. O. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$3\ Na_2HPO_4 + 6\ AgNO_3 = 2\ Ag_3PO_4 + H_3PO_4 + 6\ NaNO_3.$$

Ein Versuch bestätigte uns auch, dass man infolge dieses prinzipiellen Fehlers zu unbrauchbaren Resultaten gelangt.

[2]) M. Wagenaar, Pharm. Weekbl. **48**, 845 (1911); vergl. diese Ztschrft. **54**, 52 (1915). F. Glaser, Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie, S. 91 (1901). D. Balarew, Ztschrft. f. anorg. Chem. **97**, 143 (1916); vergl. diese Ztschrft. **57**, 380 (1918).

[3]) a. a. O.

[4]) Aus dem vorstehend Gesagten ergibt sich logischerweise, dass man allgemein durch Titration bis zu diesem Punkt den Gesamtsäuregehalt von Alkaliphosphatgemischen feststellen kann.

Gleichung gezeigt wurde, die Phosphorsäure bei Abwesenheit von überschüssigem Silbernitrat mit Lauge, so bewirkt der einfallende Tropfen eine Fällung von Silberoxyd, welches sich beim Umschütteln sofort in Silberphosphat verwandelt; ist die freie Phosphorsäure vollständig neutralisiert, so erzeugt der erste Tropfen überschüssiger Lauge einen grauen Farbton des Niederschlages, der auch beim Umschütteln bestehen bleibt und scharf erkennbar ist. Mit Hilfe dieser vereinfachten Titration lässt sich in kurzer Zeit aus jedem beliebig sauren Gemisch der Phosphate eines der Neutralsalze erreichen, das zur weiteren Titration nach Aoyama geeignet ist; die Einfügung in den Trennungsgang siehe bei unserer zusammenfassenden Beschreibung desselben (Seite 34).

Die Trennung nach Aoyama lässt sich im weiteren Verlauf ohne besondere Schwierigkeiten durchführen, nur ist es unmöglich, das aus der wässrigen Suspension der Silbersalze durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gebildete Silbersulfid sofort abzufiltrieren; man kann dies vielmehr erst nach dem Einengen im Vakuum tun, da es erst dann in einer zur Filtration geeigneten Form vorliegt. Eine weitere bedeutende Vereinfachung empfehlen wir jedoch damit, dass man die Fällung des Silbers als Sulfid überhaupt vermeidet und die Silbersalze in folgender Weise zersetzt:

Die Gesamtmenge der Silberphosphate wird in eine Stöpselflasche gespült und mit der zur Zersetzung der Silbersalze erforderlichen und genau berechneten Menge 0,1 n-Salzsäure versetzt [1]); man schüttelt etwa $^1/_2$ Stunde im Dunkeln, filtriert ab und hat das Filtrat zu den alkalimetrischen Titrationen bereit [2]).

Bei der Titration der freien Phosphorsäuren mit 0,1 n-Lauge ist der Farbenumschlag mit Methylorange, wie zu erwarten, nicht besonders deutlich, da man nach der ersten rotbraunen Färbung noch ungefähr 0,3 *ccm* bis zur reinen Gelbfärbung der Lösung zusetzen muss. Bei der Titration mit Phenolphthalein ist es unbedingt erforderlich auf 0^0 abzukühlen und die Lösung mit einer beträchtlichen Menge reinen Natriumchlorids zu versetzen, welches die hydrolytische Dissoziation so weit zurückdrängt, dass der richtige Umschlagspunkt erhalten wird.

---

[1]) Die Menge der Silberphosphate lässt sich aus der Titration des überschüssig angewendeten Silbers nach Volhard genau berechnen; die Menge der zu verwendenden 0,1 n-Salzsäure in *ccm* ist identisch mit dem „a" der allgemeinen Gleichungen.

[2]) Man kann auch ohne vorangehende Filtration titrieren, da sich das Chlorsilber nach dem Schütteln sehr schnell absetzt.

Unter Berücksichtigung der erwähnten Verbesserungen und Vereinfachungen geben wir die folgende zusammenfassende Vorschrift für die titrimetrische Bestimmung von Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure im Gemisch:

Zu einer gegen Phenolphthalein bei gewöhnlicher Temperatur schwach alkalisch reagierenden Lösung (wenn dieselbe nicht schon vorliegt, so neutralisiert man mit Salpetersäure, bezw. Lauge bis zu dieser Reaktion) des Phosphatgemisches gibt man eine gemessene Menge neutraler überschüssiger 0,1 n-Silbernitratlösung und setzt so viel Alkohol zu, dass die Lösung 50% desselben enthält; man filtriert, versetzt das Filtrat, das jetzt saure Reaktion zeigt, mit 0,1 n-Lauge[1]), bis der sich bildende gelb gefärbte Niederschlag eben einen grauen Farbton annimmt[2]), der auch bei kurzem Schütteln bestehen bleiben muss[3]): der entstandene Niederschlag wird durch das vorher verwendete Filter filtriert, im Filtrat wird die überschüssig angewendete Silberlösung nach Volhard bestimmt; daraus berechnet man die zur Bildung der Silbersalze benötigte Menge 0,1 n-Silbernitratlösung (a *ccm*). Die auf dem Filter befindliche Gesamtmenge der Silberphosphate spült man in eine Stöpselflasche, versetzt mit a *ccm* 0,1 n-Salzsäure und schüttelt etwa $^1/_2$ Stunde im Dunkeln. Nach Filtration des Chlorsilbers wird mit 0,1 n-Lauge gegen Methylorange (b *ccm*), dann nach Kochsalzzusatz und Abkühlen auf 0° weiter gegen Phenolphthalein (c *ccm* vom Anfang der Titration) neutralisiert. Unter Anwendung der drei Gleichungen Aoyamas lassen sich die Werte für die drei Phosphorsäuren errechnen. Zwei im Teil b) angeführte Analysenbeispiele werden zeigen, dass sich auf diese Art ziemlich befriedigende Resultate erzielen lassen.

b) Experimentelle Daten.

Alkalität des Dinatriumphosphates und des quaternären Pyrophosphates gegen Phenolphthalein bei verschiedenen Versuchsbedingungen.

[1]) Falls nur Neutralsalze vorlagen, wäre dieser Laugenverbrauch identisch mit dem Verbrauch an 0,1 n-Säure, der zur Neutralisation der ursprünglichen Lösung gegen Phenolphthalein erforderlich war. In diesem Falle vereinfacht sich die Titration und man kann sofort nach den Angaben von Aoyama verfahren.

[2]) Dieser Farbenumschlag lässt sich sehr gut erkennen, namentlich, wenn nicht eine zu grosse Menge von Silberphosphaten in der Lösung suspendiert ist; deshalb wurde oben die Filtration der Hauptmenge der Silbersalze empfohlen.

[3]) Die Lösung reagiert jetzt gegen Methylorange alkalisch; das in der Lösung vorhandene Phenolphthalein wird nicht gerötet, da die überschüssige Lauge Silberoxyd ausfällt, dessen Alkalität dazu nicht ausreicht.

	Zur vollständigen Entfärbung des Phenolphthaleins verbrauchten 25 *ccm* Lösung enthaltend:	
	0,1078 *g* P_2O_5 als Dinatriumphosphat	0,1141 *g* P_2O_5 als quatern. Natrium-pyrophosphat
I. Bei Zimmertemperatur und ohne NaCl-Zusatz . . .	1,5—1,7 *ccm* 0,1 n-HCl	6,7—6,9 *ccm* 0,1 n-HCl
II. In Eiswasser gekühlt und ohne NaCl-Zusatz . . .	1,5—1,6 „ 0,1 „	6,7—6,9 „ 0,1 „
III. In Eiswasser gekühlt und mit etwa 10 *g* NaCl-Zusatz	0,0 „ 0,1 „	0,3 „ 0,1 „

Umwandlung eines Gemisches von Ortho- und Pyrophosphat in das der Neutralsalze und Trennung desselben nach den Angaben von Aoyama.

Zur Verwendung gelangte ein aus den Lösungen bekannten Gehaltes hergestelltes Gemisch von Dinatriumphosphat und quaternärem Natriumpyrophosphat. Die Mischung wurde mit 99,5 *ccm* neutraler Silbernitratlösung (0,1 normal) und dem erforderlichen Alkohol versetzt und abfiltriert; im Filtrat wurde die Säure mit 0,1 n-Lauge neutralisiert, bis die erste Graufärbung des gelben Silberphosphatniederschlages eintrat. Verbraucht 18,6 *ccm*, berechnet für $^1/_3$ der vorhandenen Orthophosphorsäure 18,47 *ccm*. Die jetzt gefällten Silberphosphate wurden durch das früher verwendete Filter filtriert; im Filtrat wurde das überschüssige Silber nach Volhard bestimmt; gefunden 6,24 *ccm*, demnach verbraucht zur Bildung der Silberphosphate 93,26 (berechnet 93,47) *ccm* 0,1 n-Silberlösung (a = 93,26).

Nun wurde in die wässrige Suspension der Silbersalze Schwefelwasserstoff eingeleitet, im Vakuum unter 40° eingeengt und vom Silbersulfid abfiltriert; die freien Säuren wurden hierauf mit 0,1 n-Lauge titriert. Verbrauch gegen Methylorange 36,91 *ccm* (b = 36,91), weiter gegen Phenolphthalein (NaCl-Zusatz und Eiskühlung) vom Anfang 73,73 *ccm* (c = 73,73).

Die Berechnung erfolgte nach den eingangs angeführten Gleichungen:

	P_2O_5 als Orthophosphat *g*	P_2O_5 als Pyrophosphat *g*
Angewandt	0,1312	0,1352
Gefunden a)[1] . . .	0,1381	0,1242
„ b)	0,1387	0,1232

[1] Da bei unseren Versuchen Metaphosphat nicht zugegen war, sind von den oben erwähnten Gleichungen nur zwei erforderlich; das heisst, es würde genügen, nur den Laugenverbrauch gegen Methylorange (b) oder gegen Phenolphthalein (c) allein zu bestimmen. Die als (a) bezeichneten Werte sind aus Gleichung 1 und 2 (Methylorange) errechnet, die unter b) aus Gleichung 1 und 3 (Phenolphthalein).

Nachprüfung des Vorschlages, die Silbersalze mit Salzsäure statt mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen.

Eine gleiche Lösung der Phosphate wie im vorigen Versuch wurde mit 99,5 *ccm* neutraler 0,1 n-Silberlösung und Alkohol versetzt und abfiltriert; im Filtrat wurde die in Freiheit gesetzte Säure mit 0,1 n-Lauge bis zu dem früher angegebenen Umschlagspunkt neutralisiert. Verbraucht 18,68 *ccm*, berechnet 18,47 *ccm*. Nun wurde der Niederschlag der Silberphosphate durch das früher verwendete Filter abfiltriert, im Filtrat das überschüssige Silber nach Volhard bestimmt; gefunden 6,30 *ccm*, demnach verbraucht zur Bildung der Silberphosphate 93,20 *ccm* (berechnet 93,47) 0,1 n-Silbernitratlösung (a).

Die Silbersalze wurden vom Filter in eine Stöpselflasche gebracht, mit 93,20 *ccm* 0,1 n-Salzsäure versetzt, im Dunkeln geschüttelt und dann abfiltriert: im Filtrat wurden die freien Säuren titriert; Verbrauch gegen Methylorange 37,02 *ccm* (b), weiter gegen Phenolphthalein (NaCl-Zusatz und Eiskühlung) vom Anfang 73,80 *ccm* (c) 0,1 n-Lauge.

Die Berechnung erfolgte nach den eingangs angeführten Gleichungen:

	P_2O_5 als Orthophosphat	P_2O_5 als Pyrophosphat
	g	*g*
Angewandt	0,1312	0,1352
Gefunden a)[1] . . .	0,1361	0,1269
„ b) . . .	0,1378	0,1243

Daraus ergibt sich, dass diese Abänderung der Trennungsmethode jedenfalls keine schlechteren Werte liefert.

Zusammenfassung.

Das Ziel vorliegender Arbeit bestand in einer Nachprüfung und Neuausarbeitung von Methoden zur quantitativen Bestimmung von Alkalipyrophosphat neben Orthophosphat. Nach einigen Vorversuchen, die dem genauen Studium der Bedingungen der bei höheren Temperaturen leicht erfolgenden Umwandlung von Dinatriumphosphat in Natriumpyrophosphat galten, wurde zunächst die gravimetrische Trennungsmethode von Berthelot geprüft. Die Genauigkeit derselben, die wir durch einige Abänderungen über die von Berthelot selbst angegebene hinaus wesentlich erhöhen konnten, ist eine überaus befriedigende, mit Ausnahme des Falles des Vorhandenseins geringer Mengen Pyrophosphat neben viel Orthophosphat.

Die weiteren Versuche galten der Auffindung einer neuen Methode zur maßanalytischen Bestimmung von Pyrophosphat neben Ortho-

[1]) Siehe Anm. [1]) Seite 35.

phosphat, beruhend auf der Löslichkeit von Schwermetallpyrophosphaten im Überschuss von Alkalipyrophosphat. Nach einigen Versuchen mit Zinnsalz, die die Unbrauchbarkeit für eine derartige Verwendung ergaben, arbeiteten wir eine Titrationsmethode mit Hilfe von Uranylacetatlösung als Titerflüssigkeit aus, die in einfacher Weise die Bestimmung des Pyrophosphatgehaltes mit befriedigender Genauigkeit gestattet, namentlich in den Fällen, bei denen in der Mischung das Pyrophosphat nicht allzusehr überwiegt.

Schliesslich wurde die von Aoyama gegebene alkalimetrische Methode einer Prüfung unterzogen und gezeigt, dass sie nach den Angaben des Verfassers mit Ausnahme eines Spezialfalles undurchführbar ist; wir konnten angeben, auf welche Weise sie in jedem Falle verwendbar wird, und dass sie trotz der unvermeidlichen Ungenauigkeit einer indirekten Analyse noch ziemlich brauchbare Werte liefert. Die Anwendung dieser Methode ist erforderlich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Metaphosphat.

Ein Beerensaftfarbstoff-Indikator.

Von

L. Mosendz.

Laboratorium für technische Analyse der Ukrainischen Wirtschaftlichen Akademie, Podebrady, Č. S. R.

[Eingegangen am 12. Dezember 1928.]

Zu den Säften vieler Früchte, welche die Eigenschaften der Indikatoren besitzen, gehört auch der dunkelviolette Saft der ganz reifen schwarzen Maulbeeren. Morus nigra L.

Seine Farbe schlägt durch die Wirkung der Alkalien in Grün und durch die der Säuren in Hellrot um.

Der Saft wird durch eine dichte Leinwand ausgepresst und dann durch ein Faltenfilter abfiltriert. Das Filtrat wird mit etwa dem halben Vol. 96 %igem Alkohol auf dem Wasserbad auf 50—60° C erwärmt. Der ausgefallene, farblose und flockige Niederschlag wird durch ein Faltenfilter vom Filtrat getrennt und letzteres durch Abdampfen auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit. Das so erhaltene Filtrat wird dann durch Gärung entzuckert, zur Tötung der Hefe gekocht, mit pulverigem Calciumcarbonat neutralisiert und abfiltriert.

Die Farbe des Indikators ist dunkelviolett, die Reaktion auf Lackmus neutral. Das mit dem Filtrat getränkte und dann getrocknete Filtrierpapier hat eine schwachviolette Farbe.

Der Umschlag in Hellrot (bzw. in Grün) findet schon bei etwa 0,003 n-H_2SO_4, -HCl (bzw. -Natronlauge) statt.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Indikators wurde Natronlauge (bzw. H_2SO_4) mit 0,1 n-H_2SO_4 (bzw. 0,1 n-Natronlauge) parallel mit Proben, die mit Phenolphthalein versetzt waren, folgendermaßen titriert: Jeder titrierten Probelösung von 50 *ccm* wurden 9—10 Tropfen des Indikators zugegeben; es wurde bis zum deutlichen Umschlag der Lösung titriert, parallel wurde dasselbe Quantum der Probelösung mit 3 Tropfen Phenolphthalein titriert.

Nachstehende Tabelle gibt die Resultate:

Nr.	in 50 *ccm* Wasser waren *ccm*:		Zur Titration wurden verbraucht 0,1 n-H_2SO_4 *ccm*:		Zur Titration wurden verbraucht 0,1 n-Natronlauge *ccm*:	
	ca. 0,5 n-Natronlauge	ca. 0,5 n-H_2SO_4	mit Phenolphthalein	mit dem neuen Indikator	mit Phenolphthalein	mit dem neuen Indikator
1	0,5	—	2,2	2,15	—	—
2	0,5	—	2,3	2,2	—	—
3	—	2,0	—	—	10,1	10,0
4	—	2,0	—	—	10,2	10,1
5	2,0	—	10,3	10,6	—	—
6	2,0	—	10,2	10,7	—	—

Es zeigt sich, dass bei der Titration der Säure mit Alkalien der Umschlag in Grün besser zu erkennen ist, als umgekehrt bei der Titration der Alkalien mit Säure.

Die nach fünf Monaten wiederholten Versuche mit dem Indikator, der während dieser Zeit in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt wurde, gaben dieselben Resultate wie die früheren.

In der fortgeschrittenen Jahreszeit ist neues Material nicht mehr zu bekommen, so dass weitere Versuche erst im nächsten Sommer ausgeführt werden können.

Über die Berlinerblau- und Turnbullsblau-Reaktionen.

Von

H. W. van Urk.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des Marinehospitals, den Helder, Holland.

[Eingegangen am 13. Dezember 1928.]

In dieser Zeitschrift[1]) hat Herr L. Szebellédy eine Mitteilung veröffentlicht über obengenannte Reaktionen. Die von ihm gefundenen Tatsachen lassen sich nach meiner Meinung in einfacher Weise erklären, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht: Nach den Versuchen des Herrn Szebellédy werden die Berlinerblau- und Turnbullsblau-Reaktionen durch Gegenwart von Ammoniumfluorid stark beeinflusst, sogar verhindert. Bekanntlich gehen diese Reaktionen am besten in schwach saurer Lösung vor sich. Von Alkalien werden die entstandenen Niederschläge zersetzt. Eisensalzlösungen reagieren durch hydrolytische Dissoziation schwach sauer. Ich bestimmte das p_H der von dem Verfasser angewendeten Eisensalzlösungen:

	p_H
0,02 n-Ferrichloridlösung	3,3
0,02 n-Ferrosulfatlösung	4,4

Die Ferrichloridlösung reagiert also stärker sauer als die Ferrosulfatlösung, in Übereinstimmung damit, dass Salzsäure eine stärkere Säure ist als Schwefelsäure.

Fluorwasserstoffsäure gehört zu den mittelstarken Säuren. In 0,1 n-Lösung beträgt der Dissoziationsgrad 13 %. Ich bestimmte weiter das p_H einer 0,1 n-Ammoniumfluoridlösung:

0,1 n-Ammoniumfluoridlösung . . . . $p_H = 6{,}4$.

Aus diesen Daten geht folgendes hervor: Bei Hinzufügung von Ammoniumfluorid zu den genannten Eisensalzlösungen wird das p_H vergrössert werden (also die Wasserstoffionenkonzentration verringert), weil $H^{\cdot}$-Ionen weggenommen werden nach der Gleichung:

$$F' + H^{\cdot} \longrightarrow HF.$$

Weil die Wasserstoffionenkonzentration verringert wird, werden die genannten Reaktionen, die, wie oben gesagt, nur in schwach saurer Lösung verlaufen, gestört werden.

---

[1]) Diese Ztschrft. **75**, 165 (1928).

Dies wurde durch die Versuche vollauf bestätigt. Ich bestimmte das p_H der Eisensalzlösungen nach Hinzufügung der Mengen Ammoniumfluorid, die von Herrn Szebellédy angewendet wurden.

Zugefügte Menge Ammoniumfluorid auf 5 *ccm* 0,02 n-$FeCl_3$-Lösung:	p_H
1 *cg*	5,7
5 „	6,2
10 „	6,2
20 „	6,4
30 „	6,5
Auf 5 *ccm* 0,02 n-$FeSO_4$-Lösung:	
1 *cg*	6,2
2 „	6,4
4 „	6,6
6 „	6,8

Man sieht, dass schon durch eine Menge von 6 *cg* Ammoniumfluorid das p_H der Ferrosulfatlösung auf die zulässige p_H-Grenze gebracht wird. Bei der Ferrichloridlösung ist dies erst der Fall mit 30 *cg* Ammoniumfluorid, in Übereinstimmung mit der oben von mir gefundenen Tatsache, dass die Ferrichloridlösung stärker sauer reagiert als die Ferrosulfatlösung.

Die von Herrn Szebellédy gefundene Tatsache, dass Ammoniumchlorid nicht störend wirkt, steht damit im Einklang. Eine Ammoniumchloridlösung reagiert durch hydrolytische Dissoziation sauer, weil Salzsäure zu den starken Säuren gehört, im Gegensatz zu Fluorwasserstoffsäure. Z. B. hat eine 2 n-Ammoniumchloridlösung ein p_H von 4,5. Also wird durch Hinzufügen von Ammoniumchlorid das p_H der Eisensalzlösungen nicht vergrössert werden und die Reaktionen können ungehindert verlaufen. Also muss die störende Wirkung des Ammoniumfluorids nicht, wie Herr Szebellédy unrichtig meint, dem Fluor-Ion sensu strictiori zugeschrieben werden, sondern der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration. Auch die von Herrn Szebellédy festgestellte Tatsache, dass, wenn die Eisenlösungen vor der Hinzufügung des Reagenses mit einer genügenden Menge Säure versetzt werden, der reaktionshindernde Einfluss erheblich vermindert wird, stimmt mit der von mir oben gegebenen Erklärung überein.

Bemerkt sei, dass eine ähnliche Erklärung für den Einfluss von Salzen auf die Ferrirhodanidreaktion gilt [1]). Voraussichtlich trifft

[1]) H. W. van Urk, Nader onderzoek der Ferrirhodanidereactie, speciaal den invloed van zouten, Chem. Weekbl. **25**, 705 (1928).

dieselbe Erklärung für alle die Fälle zu, in denen von der Wasserstoffionenkonzentration abhängige Reaktionen angeblich von Salzen beeinflusst werden. Bei Salzen von schwächeren Säuren hat man einer Änderung der Wasserstoffionenkonzentration Rechnung zu tragen. Ich hoffe später darauf zurückkommen zu können.

Zusammenfassung.

Der Einfluss von Ammoniumfluorid auf die Berlinerblau- und Turnbullsblaureaktionen lässt sich in einfacher Weise dadurch erklären, dass durch Hinzufügen von Ammoniumfluorid die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung verringert wird bis an die zulässige Grenze des p_H-Wertes, bei dem die genannten Reaktionen stattfinden können.

Eine Methode zum qualitativen Nachweis von Kolophonium in Seifen.

Von

N. Schapiro.

[Eingegangen am 20. Dezember 1928.]

Die häufig vorkommenden Zusätze von Kolophonium zu Seifen machen eine leicht und schnell auszuführende qualitative Probe auf Kolophonium besonders wichtig. Eine solche Reaktion fand ich in der Reduzierbarkeit des Kaliumferricyanids in saurer Lösung durch Kolophonium zu Kaliumferrocyanid. Der Nachweis erfolgt dann durch Zusatz von Ferrichlorid und Bildung von Turnbulls Blau. Während die verschiedenen Fettsäuren, die gesättigten, sowie die stark ungesättigten, Kaliumferricyanid in saurer Lösung nicht reduzieren, tut es das Kolophonium.

Die Probe wird folgendermaßen angestellt. Eine alkoholische Lösung der auf Kolophonium zu untersuchenden Seife wird mit etwas verdünnter Salzsäure angesäuert und mit einigen Tropfen einer verd. wässerigen Lösung von Kaliumferricyanid versetzt. Man erhitzt dann die Mischung im Reagensglas zum Sieden, indem man das Glas einigemal umschwenkt und kocht wenige Augenblicke. Man kühlt jetzt unter der Wasserleitung ab und fügt einen Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung hinzu: bei Anwesenheit von Kolophonium entsteht eine Blaufärbung.

Da diese Probe keine besonderen Fachkenntnisse erfordert und ihre Handhabung äusserst einfach ist, so scheint sie für die Praxis besonders geeignet zu sein.

Eine Methode zur Unterscheidung des amerikanischen Petroleums von dem russischen.

Von

Theodora P. Raikowa.

[Eingegangen am 27. Dezember 1928.]

Das Petroleum stellt bekanntlich ein Gemisch von mehreren aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Cycloparaffinen dar, das noch unbedeutende Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthält. Die relativen Mengen jeder der genannten Gruppenverbindungen im Petroleum sind in erheblichem Maße von seiner Herkunft abhängig. So z. B. besteht das amerikanische Petroleum hauptsächlich (bis 90%) aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen neben kleinen Mengen cyclischer und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, während das russische im Gegensatz hierzu hauptsächlich (bis 90%) aus gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen (Naphthenen) neben wenig gesättigten und sehr wenig ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen besteht. Die Petroleumsorten anderer Herkunft liegen ihrer Zusammensetzung nach zwischen dem amerikanischen und dem russischen Petroleum, welche beiden fast allein den Weltmarkt beherrschen.

Die Frage nach der leichten und sicheren Unterscheidung zwischen dem amerikanischen und dem russischen Petroleum ist nicht nur von theoretischem, sondern auch von praktischem Interesse, da das russische Petroleum an Leuchtkraft dem amerikanischen etwas überlegen ist. Es fehlt nicht an Vorschlägen in dieser Beziehung, doch ist die Frage bekanntlich noch nicht hinreichend gelöst. Man benutzt zur Unterscheidung zwischen diesen beiden Petroleumsorten gewöhnlich die kleine Differenz zwischen den physikalischen Eigenschaften derselben (spezif. Gewicht, Flüchtigkeit zwischen bestimmten Temperaturgrenzen, Viscosität, Entflammungspunkt usw.). Die Konstanten aller dieser Eigenschaften sind aber bekanntlich in hohem Maße von der Darstellungsweise des Petroleums abhängig. Als in der ersten Zeit die niedrigsiedenden Bestandteile des Erdöls (Benzin usw.) nicht genügenden Absatz in der Praxis fanden, strebte man danach, sie in möglichst grosser Menge im Petroleum zu belassen. Die Sache hat sich aber ganz geändert, seitdem die leichtflüchtigen Bestandteile des Erdöls einen ungewöhnlich hohen Absatz zur Verwendung als Motortreibmittel für

Automobile, Flugzeuge usw. fanden. Man sucht jetzt die leichtflüchtigen Bestandteile des Erdöls möglichst vollständig aus dem Petroleum zu isolieren. Da aber das amerikanische Petroleum bedeutend mehr davon enthält als das russische, so haben sich dadurch die physikalischen Konstanten der beiden Petroleumarten soweit einander genähert, dass der Unterschied derselben kein sicheres Mittel zur Unterscheidung zwischen den beiden Petroleumsorten mehr bietet. Dieser Umstand gab Veranlassung, nach chemischen Methoden zu suchen, die sich auf die ungleiche Zusammensetzung der beiden Petroleumarten gründen. Der chemisch allein aktive Bestandteil des amerikanischen Petroleums ist sein geringer Gehalt an ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die in dem russischen Petroleum fast ganz fehlen. Die erste chemische Methode hatte E. Graefe[1]) vorgeschlagen, sie beruht auf der ungleichen Jodzahl der beiden Petroleumsorten. Graefe hat nämlich gefunden, dass die Jodzahl des amerikanischen Petroleums zwischen 4 und 9 liegt, während diejenige des russischen bedeutend niedriger ist. Die Untersuchungen von D. Holde[2]) und anderen aber ergaben andere Jodzahlgrenzen, nämlich 6,3—15; ausserdem hat man gefunden, dass die Jodzahl durch die Dauer der Einwirkung, wie durch die Temperatur und die Belichtung beeinflusst wird, wodurch die Jodzahlmethode unsicher wird.

Ebenso unsicher hat sich nach den Untersuchungen von Weger[3]) die Graefesche Brommethode[4]) gezeigt, die darin besteht, dass kleine Mengen Brom von dem amerikanischen Petroleum sofort gebunden werden, während sie von dem russischen erst nach einiger Zeit gebunden werden.

Endlich sei noch die von Ch. Arragon[5]) empfohlene Salpetersäuremethode erwähnt, nach der konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) das amerikanische Petroleum färbt, während sie das russische nicht verändert. E. Graefe[6]) hat aber gefunden, dass diese Methode unsicher ist.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, dass noch keine chemische Methode vorhanden ist, nach der man leicht und sicher das amerikanische von dem russischen Petroleum unterscheiden kann.

[1]) Chem. Umschau **12**, 271 (1905).
[2]) Chem. Ztg. **37**, 2, 53, 86, 129, 158 (1913).
[3]) Petroleum **2**, 101 (1906/07).
[4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **18**, 1580 (1905).
[5]) Chem. Ztg. **33**, 20 (1909).
[6]) C. Engler und H. v. Höfer, Das Erdöl, IV, S. 70 (1916).

Die nachfolgende »salpetrige Säure-Jodmethode« soll diesen Mangel beseitigen. Sie ist eine qualitative Prüfung und gründet sich auf das ungleiche Verhalten des amerikanischen und des russischen Petroleums gegen Jod in Anwesenheit von salpetriger Säure. Bei Gegenwart der letzteren wird nämlich das Jod von dem amerikanischen Petroleum fast augenblicklich gebunden, während das russische es auch nach langer Zeit nicht bindet. Dieser Umstand erlaubt je nach dem Verschwinden oder dem Nichtverschwinden der Jodfarbe schnell und sicher die beiden Petroleumsorten voneinander zu unterscheiden.

Durch spezielle Versuche wurden die Bedingungen ermittelt, unter welchen die sichersten Ergebnisse erzielt werden. Dabei hat sich ergeben, dass man die besten Resultate erhält, wenn man für den Versuch eine 0,2%ige Lösung von Jod in Chloroform anwendet, zur Erzeugung von salpetriger Säure eine etwa 20%ige wässrige Natriumnitritlösung und mäßig verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) benutzt und den Versuch bei gewöhnlicher Temperatur anstellt.

Die Prüfung des Petroleums wird auf folgende Weise ausgeführt: Man bringt in ein mittelgrosses Probierglas je etwa 2 *ccm* von der Jodlösung, Natriumnitritlösung und von dem zu untersuchenden Petroleum und schüttelt das Gemisch gut. Darauf gibt man in dasselbe tropfenweise verdünnte Schwefelsäure, indem man nach jedem Zufügen eines Tropfens das Gemisch mehreremal gut schüttelt. Der Zusatz von Säure wird auf diese Weise fortgesetzt, bis die Jodfärbung des Gemisches verschwindet, oder, falls das nicht eintritt, bis nach erneutem Zutropfen von Säure keine braunen Nitrose-Dämpfe mehr auftreten, also bis das ganze Nitrit verbraucht wird. Wenn das untersuchte Petroleum amerikanischen Ursprungs ist, verschwindet unter diesen Umständen die Jodfärbung des Gemisches gewöhnlich nach den ersten 2—3 Säuretropfen und das Gemisch bekommt eine hellgelbe Farbe mit einem Stich ins Grün. Von dem russischen Petroleum wird unter diesen Verhältnissen die Jodfärbung des Gemisches auch nach stundenlangem Stehen nicht geändert.

Das Verschwinden des Jods durch das amerikanisehe Petroleum wird sicherlich durch eine Addition desselben an die ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe bewirkt, welche nachgewiesener Weise in demselben enthalten sind, während sie in dem russischen Petroleum fehlen oder wenigstens nur in einer so unbedeutenden Menge enthalten sind, dass das Jod unter den Versuchsbedingungen in dem Gemisch freibleibt.

Auf die angegebene Weise wurden mehrere authentische Proben amerikanischen und russischen Petroleums untersucht, alle verhielten sich ohne Ausnahme in der angegebenen Weise.

Da das amerikanische Petroleum bekanntlich ein Gemisch von Nonan bis zu Hexodekan darstellt, war es interessant, zu sehen, welche Fraktionen desselben die jodbindenden Verbindungen enthielten, wenn man es einer fraktionierten Destillation unterwirft. Zu diesem Zwecke wurden 100 *ccm* Petroleum fraktioniert und die einzelnen Destillate zwischen Temperaturintervallen von je 10° gesondert aufgefangen. Das Petroleum destillierte zwischen 150° und 240°. Die einzelnen Destillate, wie auch der kleine Rest im Destillierkolben wurden nach der oben angegebenen Weise auf jodbindende Verbindungen untersucht. Das Resultat war ganz unerwartet, es hat sich nämlich herausgestellt, dass alle einzelnen Destillate, von dem ersten bis zu dem letzten ohne Ausnahme, fast ebenso stark aktiv gegen Jod waren, wie das ursprüngliche unfraktionierte Petroleum. Daraus folgt, dass in dem amerikanischen Petroleum sowohl niedrig-, als auch hochsiedende ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten sind.

Das mit dem fraktionierten Petroleum erhaltene Resultat gab uns Veranlassung, auch die anderen, niedriger und höher siedenden Destillationsprodukte des Erdöls auf das Verhalten gegen Jod zu prüfen, umsomehr, als Ch. F. Mabery[1]) aus den höheren Destillaten des amerikanischen Erdöls Kohlenwasserstoffe nicht nur der Alkylenreihe (wie $C_{22}H_{44}$, $C_{25}H_{50}$), sondern auch solche der Acetylen- oder der Dienreihe ($C_{27}H_{52}$ und $C_{28}H_{54}$) isoliert hat. Zu diesen Versuchen verfügten wir über eine ziemlich reiche Originalkollektion von Destillationsprodukten des russischen (Bakuer) Erdöles, bezogen von der Gesellschaft Gebrüder Nobel in Baku. Von dem amerikanischen Erdöl standen uns als authentische Destillationsprodukte nur Benzin und Vaselin zur Verfügung. Alle diese Destillationsprodukte wurden auf die oben beschriebene Weise auf ihr Verhalten gegen Jod bei Anwesenheit von salpetriger Säure untersucht, wobei folgendes Resultat erhalten wurde:

Das amerikanische Benzin wurde durch den ersten Tropfen Schwefelsäure sofort entfärbt; durch die weiter zugefügte Säure wurde das Benzin intensiv grün mit einem Stich ins Blaue.

[1]) Americ. Chem. Journ. **28**, 165 (1902); durch Chem. Ztg., Rep. **26**, 293 (1902).

Zwei Proben Vaselin (bezogen vor mehreren Jahren bei E. Merck, Darmstadt) entfärbten ebenfalls schnell die Jodlösung und wurden citronengelb, während eine dritte Probe Vaselin, welches anscheinend amerikanischen Ursprungs war, nur langsam zur Hälfte entfärbt wurde, indem es orangefarbig wurde.

Die Versuche mit Vaselin wurden auf folgende Weise ausgeführt: Etwa 2 *g* Vaselin werden in einem Probierrohr durch schwaches Erwärmen geschmolzen, dann bis zu der beginnenden Erstarrung abgekühlt, mit der doppelten Menge Chloroform versetzt und gut geschüttelt. Die klare Lösung wird weiter wie das Petroleum selbst auf ihr Verhalten zu der Jodlösung geprüft. Auf dieselbe Weise kann auch das Paraffin geprüft werden.

Von den Destillaten des russischen Erdöles wurden auf die obige Weise folgende untersucht: »leichtes Benzin« (spez. Gew. 0,700—0,720), »Kerosine« (spez. Gew. 0,826), »Meteor« (spez. Gew. 0,810), »Pyronapht«, »flüssiges Paraffin«, »leichtes Solaröl« (spez. Gew. 0,878—0,882), »Spindelöl 2« (spez. Gew. 0,890—0,895), »Maschinenöl« (spez. Gew. 0,905—0,912). Keine derselben hat eine Entfärbung der Jodlösung veranlasst. Die letzten drei Destillate haben aber eine sichtbare Abschwächung der Jodfärbung verursacht, welche etwas in Orange überging.

Das rumänische Erdöl liegt bekanntlich seiner Zusammensetzung nach, zwischen dem amerikanischen und dem russischen Erdöle. Von demselben standen mir zur Verfügung nur zwei authentische Destillate: Benzin und Petroleum. Alle beide verhielten sich gegen die Jodlösung ganz genau wie die entsprechenden Destillate des russischen Erdöles — es trat eben auch nach 10stündigem Stehen des Gemisches keine Entfärbung der Jodlösung ein.

Endlich sei noch zugefügt, dass Amylen mit Jodlösung und Natriumnitritlösung geschüttelt durch Zusatz von Säure sofort grasgrün wurde, ganz genau so wie das amerikanische Benzin.

Zum Schlusse sei auch an dieser Stelle der Direktion der Standard Oil Cie. in Sofia für die Zuvorkommenheit bestens gedankt, mit der sie mir die erforderlichen Proben von notorisch echtem amerikanischen, russischen und rumänischen Petroleum zur Verfügung stellte.

Sofia, Chemisches Institut der Universität, Dezember 1928.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Apparate. *Kühler.* Eine Abänderung der gewöhnlichen Liebigkühler zur Verwendung als Rückflusskühler nach dem Gegenstromprinzip hat A. Weißberger[1]) ausgearbeitet. Man setzt dazu am oberen Ende des Kühlermantels ein kleines Glasrohr A an, das sich durch einen Quetschhahn oder Glashahn verschliessen lässt. Darauf lässt man das Kühlwasser zunächst durch das obere Wasserabflussrohr B einfliessen und verschliesst das eigentliche Einflussrohr C, bis das Kühlwasser durch das neugeschaffene Glasrohr A abfliesst. Durch Schliessen von A und Öffnen von C erreicht man nun, dass das Kühlwasser in dem Kühlmantel den entgegengesetzten Weg wie die Dämpfe im Kondensationsrohr nimmt, der Kühler daher bei sparsamem Wasserverbrauch intensivere Wirkung zeigt, da das bereits angewärmte Wasser jetzt mit den heissesten Dämpfen, das frische aber mit den bereits abgekühlten Dämpfen im Wärmeaustausch steht.

Einen kombinierten Destillations- und Rückflusskühler beschreibt H. W. Wolffram[2]).

Eine weitere Kühlerkonstruktion stammt von H. Carlson[3]).

Destillationsaufsätze und -apparate. Eine wertvolle Verbesserung von Destillationsaufsätzen ohne Einschnürungen, jedoch ganz aus Glas gearbeitet, teilt H. J. Lucas[4]) mit. Der Aufsatz besteht aus einem weiten Glasrohr, das im Innern auf vier kleinen Eindrücken ein Glasstück und darüber Glasringe trägt. Die Ableitung durchstreichender Dämpfe erfolgt am oberen Ende durch ein seitlich angesetztes engeres Glasrohr.

Weitere Neuerungen an Destillationsaufsätzen und -kolben werden von den Vereinigten Lausitzer Glaswerken A. G.[5]) beschrieben.

Über eine Tropfenfraktionierkolonne für Laboratoriumszwecke berichten H. T. Clarke und E. J. Rahrs[6]). Sie ähnelt dem Le Bel-Henninger fraktionieraufsatz, indem auch hier die dampfförmige Flüssigkeit mit der zurückfliessenden, tropfenförmig aufgelösten Flüssigkeit gewaschen wird. Eine Verbesserung bietet jedoch der Apparat insofern, als die kondensierte Flüssigkeit dem aufsteigenden Dampf einen nur sehr geringen Widerstand bietet.

Über einen neuen Stickstoffbestimmungsapparat berichtet R. Kattwinkel[7]). Eine Abänderung des selbsttätigen Wasserbestimmungsapparates von Kattwinkel[8]) führt zu dem Modell eines Destil-

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 232 (1927). — [2]) Chem. Ztg. **50**, 458 (1926). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 908 (1926). — [4]) Ind. Eng. Chem. **19**, 680 (1927). — [5]) Chem. Ztg. **52**, 601 (1928). — [6]) Ind. Eng. Chem. **18**, 1092 (1926). — [7]) Chem. Ztg. **51**, 568 (1927). — [8]) Chem. Ztg. **50**, 927 (1926); vergl. diese Ztschrft. **73**, 70 (1928).

lationsapparates von grösster Einfachheit. Der Destillationsaufsatz ist mit dem Kühler starr vereinigt, das Kühlrohr seitlich nach aussen geführt und senkrecht nach unten verlängert. Dieses Rohr dient zum Einleiten der Ammoniakdämpfe in die Vorlage, die von einem Tellerstativ getragen wird. Durch einen Entlüftungsstopfen ist man weiter in der Lage, die Destillation ohne Abnehmen der Vorlage abzustellen und das Kühlersystem mit destilliertem Wasser auszuspülen. Der Apparat benötigt nur eine Anschlussverbindung mit dem Kochkolben. Er dient auch zur Bestimmung des Cyans, Alkohols und anderer Stoffe, die durch Destillation isoliert werden können. Er wird von der Firma Laboratoriumsbedarf-Gesellschaft, Essen, Herkulesstr. 9—11 hergestellt.

Sublimationsapparate. Einen neuen Vakuumsublimationsapparat beschreibt E. Tiedemann[1]). Er besteht aus einem evakuierbaren, starkwandigen, unten erweitertenGlascylinder von 8 *cm* Durchmesser und 35 *cm* Höhe, in den seitlich ein Thermometer eingeführt werden kann. Durch den Hals wird eine Wasserschlangenkühlung eingeführt, die sich birnenförmig erweitert. Die Erhitzung nach Evakuieren mittels Hochvakuumpumpe erfolgt durch ein Ölbad; das Sublimat setzt sich krystallin an der Kühlbirne an, die Verunreinigungen bleiben am Gefässboden zurück. Laboratoriumsmäßig können so bis zu 100 *g* sublimiert werden, die Apparatur lässt sich jedoch leicht auf technischen Maßstab vergrössern. Theoretisch lässt sich jede Substanz im Hochvakuum sublimieren, falls die Kühlung, eventuell mit flüssiger Luft, bei geeigneter Temperatur erfolgt. Mengenmäßig ist sie nur von der Höhe des Vakuums abhängig. Vor Destillationen besitzen Sublimationen den Vorteil, dass die herabgesetzte Flüchtigkeitstemperatur die Zersetzungsgefahr und das Fehlen des flüssigen Zustandes die Möglichkeit einer Reaktion mit den Verunreinigungen vermindert.

Bei der Sublimationsvorrichtung von L. Benveguin[2]) befindet sich die zu sublimierende Substanz in einem elektrisch heizbaren Nickelschälchen, das durch ein gekühltes, genau angepasstes Uhrglas verschlossen ist.

Extraktionsapparate. Verbesserungen am Extraktionsapparat nach Twisselmann[3]) mit automatischer Rückgewinnung des Lösungsmittels[4]). Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Klemme zum Festhalten des Kühlers bei zu festem Anziehen leicht ein Zerbrechen und bei zu losem Anziehen leicht ein Rutschen des Kühlers verursachen kann. Bei der vorliegenden Neukonstruktion (Hersteller A. Dargatz, Hamburg, Pferdemarkt 66) wird am Kühlermantel ein Wulst angebracht, als weitere Neuerungen finden sich ein nicht herausziehbarer Hahn, der das Lösungsmittelreservoir abschliesst,

[1]) Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **5**, 229 (1926); durch Chem. Zentrbl. **98**, I, 143 (1927). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **9**, 38 (1927). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **65**, 417 (1924/25). — [4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **38**, 611 (1925); Chem. Ztg. **49**, 902 (1925).

eine glockenartige Schutzvorrichtung über dem Schliff am Kühler, welche herunterrieselnde Wassertropfen ableitet, und ein Kompensationsring am Kolben, wodurch dieser besonders widerstandsfähig gegen Temperaturschwankungen wird, weil die Spannung im Glas sich durch den Ring herausarbeiten kann.

Eine ähnliche Neukonstruktion eines Extraktionsapparates empfiehlt R. Kattwinkel[1]). Diese wird sämtlichen Erfordernissen, insbesondere niedriger Bauart, vollständiger Extraktion, quantitativer Wiedergewinnung des Lösungsmittels, Probenahme während des Versuchs, fraktionierter Extraktion durch Zufügen neuer Substanzmengen und der Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln hintereinander gerecht: der Apparat wird von der Firma Laboratoriumsbedarf-Gesellschaft, Essen, hergestellt.

Über Extraktionsapparate mit Glasfilterplatten berichtet P. H. Prausnitz[2]). Da Extraktionsapparate mit Papierhülsen den Nachteil besitzen, dass der Lösungsvorgang nicht mit blossem Auge verfolgt werden kann, empfiehlt der Verfasser Einsätze und Filterplatten aus Glasfritte, die nebenher noch den grossen Vorteil der chemischen Widerstandsfähigkeit besitzen, so dass auch für anorganische Körper quantitative Extraktionen mit verdünnter Salzsäure, konzentrierter Salpetersäure und anderen vorgenommen werden können. Die einfachste Form ist der Einsatz- oder Einhängetiegel, der in verschiedenen Modifikationen, auch mit Schliff zum Einsetzen hergestellt wird; für grössere Apparate sind eingeschmolzene Glasfilterplatten bestimmt; bei gröberem Gut nimmt man die Platte 2—3 mit 110 μ Porendurchmesser, für feines Gut (Kakaopulver) die Platte 6—7 mit 35 μ Porendurchmesser. Zur Reinigung kann man unter dem Druck der Wasserleitung von rückwärts spülen, mit verdünnter heisser Sodalösung oder Chromsäure-Schwefelsäure lassen sich die organischen Stoffe aus dem Glasfilter entfernen. Über praktische Erfolge mit diesem Apparat liegt eine Mitteilung von R. Struensee[3]) vor.

Einen neuen Apparat zur selbsttätigen Aufzeichnung der Extraktionszahlen bei der quantitativen Bestimmung von Fetten und sonstigen Substanzen mit dem Soxhlet-Extraktionsapparat hat G. Rankow[4]) ausgearbeitet. Es wurden folgende Vorteile erzielt. Der Gang der Extraktion, bezw. die Anzahl der Heberentleerungen, wird mit einem Schreibapparat selbsttätig aufgezeichnet, so dass das Extraktionsende sicher und leicht erkennbar ist. Der Verlust an Lösungsmittel durch Verdampfen aus dem Kühler wird wesentlich verringert durch Zufügen eines Metallstabes, der dem Lösungsmittel eine grössere Abkühlungsoberfläche darbietet.

---

[1]) Chem. Ztg. **51**, 826 (1927). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **38**, 1014 (1925); vergl. auch diese Ztschrft. **65**, 415 (1924/25). — [3]) Chem. Ztg. **49**, 647 (1925). — [4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 1559 (1927).

Für grosse Mengen Extraktionsgut, bei dem die Extraktionsflüssigkeit in einem besonderen Gefäss ausserhalb des Extraktionssystems verdampft wird, empfehlen P. A. Hauseman und C. K. Swift[1]) die Anwendung von Kupfergefässen.

Ein Kaltextraktionsapparat[2]), der sich von den übrigen in seiner Bauart nur wenig unterscheidet, wird von den Vereinigten Lausitzer Glaswerken A. G., Berlin, Abt. Laboratoriumsbedarf, hergestellt. Anwendung findet er besonders bei Substanzen, die sich in der Wärme zersetzen oder verändern.

Weitere Angaben über neue Abänderungen von Extraktionsapparaten haben M. Wagenaar[3]) und A. H. Clark[4]) gemacht.

Scheidetrichter. Gute Erfolge hat Z. v. Marikovsky[5]) mit einem neuen kombinierten Scheidetrichter erzielt. Dieser stellt eine Kombination von zwei einfachen Scheidetrichtern dar, deren birnenförmige Teile durch einen mit doppelten Bohrungen versehenen Hahn abgesondert sind; in die entsprechende Lage gestellt, ermöglicht es der Hahn, dass die obere Birne entweder mit der unteren oder mit dem Ablassrohr in Verbindung steht. Die äusseren Mündungen der Birnen sind mit Stopfen versehen, die in enge Röhren ausgezogen und am Ende hakenförmig zurückgebogen sind, wodurch bei entsprechender Lage des Stopfens durch diese Röhrchen das Innere mit der Aussenluft in Verbindung tritt, ein Druckausgleich also ermöglicht wird.

Filtrierapparate. Eine zweckmäßige Filtriervorrichtung zum Absaugen kleiner Niederschlagsmengen, die es gestattet, selbst Substanzmengen von 0,1 *g* und weniger noch vollständig quantitativ zu erfassen, beschreibt Boëtius[6]). Die Filterplatte aus Porzellan, auf die das Filter aufgelegt wird, ist mit dem Saugrohr durch einen konischen Schliff verbunden, der verhindert, dass selbst bei nicht ganz dicht sitzender Gummimanschette das Absaugen auf einem anderen Wege als durch die Löcher der Filterplatte erfolgen kann. Sämtliche Teile werden durch einen starkwandigen Gummischlauch zusammengehalten. (Hersteller E. Greiner, Stützerbach, Thür.)

Neuartige Porzellannutschen mit heiz- und kühlbarem Siebboden stellt die Porzellanfabrik P. Rosenthal A.-G.[7]) her. Die Wandungen dieser Nutschen sind hohl gehalten: je eine Ein- und Austrittshülle gestattet das Durchleiten von Dampf oder einer beliebigen Heiz- oder Kühlflüssigkeit. In einer Abänderung wird die Siebplatte der Nutsche von einem Röhrensystem durchzogen. Die Temperatur der zu filtrierenden Flüssigkeit steigt beim Durchleiten von gewöhnlichem Dampf innerhalb weniger Minuten auf 80—90° und kann beim Bedecken der Nutsche bis auf fast 100° gebracht werden.

[1]) Ind. Eng. Chem. **17**, 830 (1925). — [2]) Chem. Ztg. **52**, 73 (1928). — [3]) Chem. Ztg. **51**, 528 (1927). — [4]) Ind. Eng. Chem. **19**, 534 (1927). — [5]) Chem. Ztg. **52**, 73 (1928). — [6]) Ztschrft. f. angew. Chem. **38**, 724 (1925). — [7]) Chem. Ztg. **52**, 131 (1928); Ztschrft. f. angew. Chem. **37**, 945 (1924).

Einen neuen Apparat für automatisches Auswaschen von Niederschlägen oder zum Abmessen genau bestimmter Flüssigkeitsmengen beschreibt M. D. Hadjieff[1]). An einer Mariotteschen Flasche, bezw. einem Wasserbad mit konstantem Niveau, ist ein fast horizontales Abflussrohr mit vertikal beweglicher Ausflussöffnung angebracht. Der Trichter, bezw. das Messgefäss, ist gleichfalls vertikal verschiebbar. Durch zwei Metallscheiben, über die Schnüre gehen, wird der Gang der beweglichen Teile so geregelt, dass der Trichter, bezw. das Messgefäss, gefüllt und der Zulauf dann geschlossen wird, bis Trichter, bezw. Messgefäss, wieder ganz entleert sind.

Angaben über einen praktischen Lösetrichter finden sich bei G. Fester[2]).

Ein Apparat zum Absaugen der über zentrifugierten Niederschlägen stehenden Flüssigkeit nach W. Krane[3]) beruht auf folgendem Prinzip. Mit Hilfe einer Spritze wird in einem Glasbehälter, der sich zwischen Spritze und Absaugröhrchen befindet, ein nur wenig luftverdünnter Raum geschaffen, wodurch ein ganz allmähliches, nahezu vollkommenes Absaugen der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit ohne Gefahr des Aufwirbelns ermöglicht wird. Hersteller: Götting, Mechaniker am Physiol. Inst. Münster i. W.

Rührer. Eine Neukonstruktion von Laboratoriumsrührern beschreibt A. Karssen[4]). Den Rührer bilden zwei Y-förmige Rohre von 7—8 *mm* Durchmesser, die mit ihren Köpfen aufeinandergesteckt um die senkrechte Achse rotieren und ein gleichmäßiges kräftiges Rühren ohne Randwulst gewährleisten.

Über neue elektrische Laboratoriumsrührer berichtet H. Wollenberg[5]). Diese zeichnen sich dadurch aus, dass der Rührer direkt durch Verlängerung der Motorachse gebildet wird und der Motor sich an einem Stativ befindet, das durch verschiedene Gelenke in jede Lage gebracht werden kann. Gebaut werden sie von der Spezialwerkstätte O. Wollenberg, Berlin NW 87, Holsteiner Ufer 25/26.

Über einen einfachen rotierenden Rührer mit auswechselbarem Rührkörper berichten P. Manicke und M. Zabel[6]). Er besteht aus einem Glasstab mit flachem Haken, an den Glasstreifen jeder Grösse angesetzt werden können. Diese werden durch ein übergeschobenes Glasrohr mit Nase gehalten.

Trockenapparate. Einen neuen Trockenapparat hat F. Friedrichs[7]) konstruiert. Er bildet eine Modifikation des Trockenapparates nach E. Abderhalden, weist jedoch folgende Vorteile auf:

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 792 (1926). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 964 (1926). — [3]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **164**, 50 (1927); durch Chem. Zentrbl. **98**, I, 2755 (1927). — [4]) Chem. Weekbl. **23**, 232 (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, 69 (1926). — [5]) Chem. Ztg. **51**, 334 (1927); **52**, 151 (1928). — [6]) Chem. Ztg. **51**, 130 (1927). — [7]) Chem. Ztg. **52**, 601 (1928).

Der Verbindungsstutzen zur Pumpe befindet sich nicht mehr am Behälter des Trockenmittels, sondern am eigentlichen Trockenraum, so dass nicht nur im Vakuum, sondern auch nach Aufsatz einer aufgeschliffenen Verschlusskappe in jeder beliebigen Gasatmosphäre gearbeitet werden kann. Der achsial zum Trockenraum angeordnete Trockenkolben gestattet eine Erneuerung der Oberfläche des Trockenmittels. Der Austrittsstutzen des Heizdampfes ermöglicht infolge seiner tangentialen Lage bessere Temperaturkonstanz; ferner sind sämtliche Apparaturteile mit Einheitsschliffen verbunden, so dass gegebenenfalls Kolben und Kühler untereinander austauschbar sind.

Einen Apparat zum Vortrocknen von Analysensubstanzen, namentlich von stark wasserhaltigem Material wie Gras, Silofutter, Laub, mit heisser Luft haben F. Mach und W. Lepper[1]) konstruiert. Der Luftstrom eines Föhnapparats wird durch elektrische Widerstandsheizung genau auf bestimmte Temperatur eingestellt und darauf durch das Material geblasen, das sich in einem geeigneten Behälter mit siebartigem Boden befindet.

Einen Apparat zur Entwässerung leicht flüchtiger Flüssigkeiten empfiehlt P. Loriette[2]). In einem allseitig verschlossenen Ofen mit Aussenheizung befindet sich ein Verdampferraum, in den die zu trocknende Flüssigkeit aus einem Tropftrichter eingetropft wird. Der Dampf durchstreicht darauf hintereinander drei Trockentürme mit gebranntem Kalk und wird ausserhalb des Ofens in einem Kühler mit Vorlage kondensiert. Es ist nur darauf zu achten, dass der gesamte Innenraum eine höhere Temperatur aufweist als den Siedepunkt der Flüssigkeit. Die Leistungsfähigkeit des Ofens beträgt in 8 Stunden etwa 10 *l* Benzol, Aceton oder Äther oder 4—5 *l* reinen Alkohol. Es ist nur besonderes Augenmerk auf eine genügende Menge eines guten Trockenmittels zu richten.

Waagen. Eine Sorptionswaage, die im wesentlichen aus einer Federwaage mit Quarzspiralen besteht, beschreiben J. W. McBain und A. M. Bakr[3]). Sie kann Verwendung finden zur quantitativen Bestimmung der Sorption von Gasen und Dämpfen an Oberflächen fester Körper, so an Holzkohle und anderen capillaraktiven Stoffen. Ferner kann sie auch zur Molekulargewichtsbestimmung in kleinen Lösungsmengen dienen.

Einen Sammelbericht über Neuerungen an Analysenwaagen, Hochtemperaturöfen und anderen Laboratoriumsapparaten, auf den verwiesen wird, gibt E. Löwenstein[4]).

Büretten. Neue Präzisionsbüretten beschreibt G. Bruhns[5]). Zur Verwendung gelangen hierbei Glasrohre, die nach einem neuen patentrechtlich geschützten Verfahren in vollkommener Homogenität hergestellt werden, die im Innenraum völlig übereinstimmen, da sie in ihrer

[1]) Chem. Ztg. **51**, 222 (1927). — [2]) Bull. soc. chim. de France [4] **39**, 1767 (1926) — [3]) Journ Americ. Chem. Soc. **48**, 690 (1926). — [4]) Chem. Ztg. **51**, 482 (1927). — [5]) Ztschrft. f. angw. Chem. **39**, 1127 (1926).

gesamten Länge auf mehr als $^1/_{100}$ *mm* genau gleich weit sind. Bei einem lichten Durchmesser der Rohre von 11,284 *mm* entspricht 1 *cm* genau 1 *ccm* Inhalt, so dass zur Graduierung Meßstabmaschinen ohne weiteres verwendet werden können. Die Genauigkeit beträgt dann 0,01 *ccm*.

Weitere Verbesserungen von Einzelheiten an Büretten beschreiben G. F. Smith[1]), Adolf Müller[2]) und E. Q. Adams[3]).

Pipetten. Für die Benutzung in der Kaliindustrie schlägt C. M. Bible[4]) vor, Pipetten mit einer Eichung von 19,38 *ccm* oder einem Vielfachen davon zu verwenden, um die Berechnung bei K_2O-Bestimmungen nach der Platinchlorwasserstoffsäuremethode zu vereinfachen.

Eine einfache automatische Pipette zum gefahrlosen Ansaugen von Flüssigkeiten, die giftige, ätzende oder sonstige schädliche Dämpfe abgeben, stammt von F. Friedrichs[5]). Das Ansaugen der Flüssigkeit geschieht durch einen Gummiball, die Nullpunktseinstellung durch einen Überlauf. Dadurch, dass der Fingerdruck nicht direkt auf den Ball wirkt, sondern durch einen Stift mit Anschlag übertragen wird, ist es möglich, den Hub des Balles so zu begrenzen, dass nur sehr wenige Tropfen überlaufen. Das Gefäss am Überlauf braucht daher erst nach etwa 20 Abmessungen entleert zu werden, was durch Öffnen eines seitlichen Tubus leicht zu bewerkstelligen ist. Die Pipette ist zu beziehen durch die Firma Greiner und Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach.

Über neue Laboratoriumsapparate für die rationelle volumetrische Analyse und automatische Pipetten für Serienanalysen von Mangan- und Eisenerzen berichtet O. Rothe[6]). Für Serienanalysen von Manganerzen ohne Berechnung werden 5 *g* Einwage (Erz) zu 250 *ccm* aufgelöst und 8,24 *ccm* der Lösung mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert. Die Anzahl verbrauchter *ccm* gibt direkt den Prozentgehalt an Mangan an. Kleine Abweichungen vom Normalgewicht 5 *g* werden durch Benutzung einer feinen Teilung am unteren Ende der Bürette kompensiert. Bei Anwendung der Methode von Zimmermann-Reinhardt kann die gleiche Lösung auch zur Bestimmung des Eisens verwendet werden.

Spritzflaschen. Bei der Benutzung von Spritzflaschen, die mit ätzenden Flüssigkeiten gefüllt sind, schlägt W. B. Bollen[7]) vor, die Druckwirkung mittels eines Gummiballgebläses durchzuführen. Bei Beendigung der Benutzung dient ein kurzes gebogenes Glasrohr zum Luftdruckausgleich.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. **18**, 1216 (1926). — [2]) Chem. Ztg. **51**. 221 (1927). — [3]) Journ. Opt. Soc America **12**, 375 (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 268 (1926). — [4]) Ind. Eng. Chem. **18**, 143 (1926). — [5]) Chem. Ztg. **51**, 683 (1927). — [6]) O Brasil Technico **1**, 206 (1924); durch Chem. Zentrbl. **96**, I, 1229 (1925). — [7]) Ind. Eng. Chem. **18**, 1290 (1926).

Über ein handliches Spritzflaschenventil berichtet H. C. Stephenson[1]). Dieses besteht aus einem nach oben verjüngten Glasrohr mit einer Verengung am unteren Ende. Hierin befindet sich das eigentliche Ventil, ein enges Glasröhrchen, das gegen die Einschnürung rund abgeschmolzen ist und somit als Rückschlagventil wirkt. Am oberen Ende kann ein aufgezogener Gummiring den luftdichten Verschluss bewerkstelligen. Das Mundstück wird seitlich an das äussere Rohr angesetzt.

Waschflasche. Eine neue Universalwaschflasche, die ein vorzüglich wirkendes Wasch- und Absorptionsgerät darstellt, beschreibt E. J. Kraus[2]). Der Apparat ähnelt in seinem Äusseren den gewöhnlichen Waschflaschen, enthält in seinem Inneren jedoch noch einen allseitig geschlossenen Cylinder mit oben angesetztem, abwärts führenden Ableitungsrohr. Das zu reinigende Gas tritt nun zunächst in den inneren Cylinder durch ein tief hineinragendes Glasrohr ein, perlt durch die darin befindliche Flüssigkeit durch, wird im oberen Teil gesammelt und durch das Ableitungsrohr nochmals im äusseren Cylinder herabgedrückt, worauf es wieder in kleine Gasbläschen zerlegt wird, die durch die äussere Waschflüssigkeit nach oben streichen.

Saugflasche. Über eine neue Saugflasche für die quantitative Analye berichtet G. W. Kühl[3]). Sie hat Kugelgestalt, oben einen weiten Hals, durch dessen Stopfen das Trichterrohr ziemlich weit in die Flasche eingeführt ist, unten eine durch Hahn verschliessbare Abflussröhre und oben einen seitlich in den Hals eingesetzten Zweiweghahn. Durch die Stellung dieses Ansatzrohrs in dem engen Hals werden Verluste durch Verspritzen der Flüssigkeit vermieden. Durch die spitze Form der unterhalb des Bodens befindlichen Ausflussöffnung wird ein ruhiges Abfliessen der Flüssigkeit erreicht, und es kann schneller und besser mit reinem Wasser nachgespült werden. Mit Hilfe des Ausflusshahnes ist weiter ein bequemes Prüfen des Filtrates auf Überschuss an Reagens, Reinheit des Waschwassers usw. leicht möglich. An Zeit kann dadurch viel gespart werden, dass während der kontinuierlichen Filtration die ersten Anteile bereits weiter verarbeitet werden können. Bei anfänglichem Durchlaufen des Niederschlages durch das Filter kann das Filtrat sofort abgelassen und wieder in das Ausgangsgefäss zurückgebracht werden. Die Herstellung dieser äusserst praktischen Saugflasche erfolgt durch Bartsch, Quilitz u. Co., Berlin NW 40, Döberitzerstrasse 3.

Pumpen. Über eine Flüssigkeitspumpe aus Glas für Laboratoriumszwecke berichtet M. Straumanis[4]). Durch eine geeignete Kombination längst bekannter Prinzipien gelang es dem Verfasser, eine praktische Pumpe aus Glas, die im Laboratoriumsmaßstab zum Pumpen verschiedener Flüssigkeiten dienen kann, zu konstruieren.

[1]) Chemistry and Ind. **44**, 1112 (1925). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 1383 (1927). — [3]) Chem. Ztg. **52**, 131 (1928). — [4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 1500 (1926).

Sie besteht aus drei Teilen, 1. einer Druckpumpe aus Glas, 2. einer Vorrichtung zum Komprimieren und Ausdehnen des Gases, bezw. der Luft (Kompressor), und 3. dem mechanischen Antrieb aus Metall. Einzelheiten der Konstruktion sind im Original ersichtlich. Flüssigkeiten können bis zu 1 *m* Höhe gepumpt werden, wobei es sich empfiehlt, die Pumpe etwa in der Mitte der Höhe, bis zu der aufgepumpt werden soll, einzubauen. Die Apparatur ist bei F. Hugershoff, Leipzig, erhältlich.

Die theoretischen Grundlagen der Wirkungsweise von Wasserstrahlpumpen hat W. Friedrichs[1]) abgeleitet. In der Abhandlung finden sich die allgemein gültigen Differentialgleichungen für ihre Wirkungsweise und ihre Dimensionierung bei verschiedenen Wasserleitungsdrucken. Zum Schluss findet sich die Beschreibung einer hochleistungsfähigen Spezialpumpe, auf die verwiesen wird.

Heber. Eine einfache Form von automatischen Hebern veröffentlicht D. C. Harrison[2]). Ein Glasrohr mit einem Durchmesser von nicht über 5 *mm* wird mit 8—10 etwa 20 *cm* langen Capillaren angefüllt, darauf erhitzt und gebogen, um eine Verschiebung der Capillaren zu verhindern. Der längere Teil des Glasrohres, der weit über die Capillaren herausragen soll, wird auf der Innenseite bis auf 4 *cm* von den letzteren entfernt mit Paraffin überzogen. Dieses hält nun die Flüssigkeitstropfen zurück, die infolge der Oberflächenspannung von den Capillaren hochgezogen werden, bis sämtliche Capillaren mit Flüssigkeit gefüllt sind und die Heberwirkung eintritt.

Weitere Verbesserungen von Vorrichtungen zur Regelung von konstanten Niveauhöhen stammen von R. L. Stehle[3]) und R. Szymanowitz[4]), auf die verwiesen wird.

Elektrische Öfen. Einen zweckmäßigen, selbstgebauten elektrischen Laboratoriumsofen beschreibt St. Reiner[5]). Der Ofen besteht aus feuerfesten Steinen, die mittels Schamottemehl verkittet sind, und dessen Seitenwände mittels eines Maurerhammers dem Rohr entsprechend kreisförmig ausgeschnitten werden. Der eigentliche Heizraum wird so gross gewählt, dass das Heizrohr von etwa 10 *cm* Durchmesser vollständig mit Kryptol bedeckt wird. An der Oberfläche des Heizraumes befindet sich ein Blechdeckel, der diesen dicht abschliesst. Durch den Deckel werden als Heizungselemente zwei Bogenlampenkohlen eingeführt. Als Vorschaltwiderstand genügt fliessendes Leitungswasser, da der Ofen maximal etwa 100 Ampère verbraucht. Die Betriebsicherheit ist mehrere Monate gewährleistet; von Zeit zu Zeit sind nur die Kohlen und das Kryptolmaterial auszuwechseln; es werden Temperaturen bis zu 2000° erreicht. Vom gleichen Verfasser[6]) stammt auch die Konstruktion eines aufklappbaren und allseitig verschiebbaren elektrischen

[1]) Ztschrft. f. techn. Physik **6**, 361 (1925). — [2]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1927, S. 2896. — [3]) Ind. Eng. Chem. **17**, 466 (1925). — [4]) Chemist-Analyst 1925, S. 23; durch Chem. Zentrbl. **98**, I, 143 (1927). — [5]) Chem. Ztg. **50**, 578 (1926); **52**, 579 (1928). — [6]) Chem. Ztg. **51**, 865 (1927).

Röhrenofens für Temperaturen bis 1300°. Dieser ist bedeutend beweglicher und damit in der Anwendung vielseitiger als die gewöhnlichen Röhrenöfen. Er ruht auf zwei beweglichen Schlitten: dadurch ist man in der Lage, ihn in vier verschiedenen Richtungen etwa 10—40 *cm* weit zu verschieben. Das eigentliche Glührohr aus Quarz oder Porzellan liegt in zwei Halteringen, die ausserhalb des Ofens, ebenfalls verstellbar, angebracht sind. Durch diese Anordnung ist man imstande, einerseits das Rohr mit dem Versuchskörper unabhängig von dem Ofen rasch abzukühlen, andererseits den Ofen stets auf der erforderlichen Temperatur zu halten, wodurch Zeitersparnis eintritt. Der Ofen wird von der Firma Laboratoriumsbedarf-Ges. Essen, Herkulesstr. 9, hergestellt.

Gasanalytische Apparate. Über einen Laboratoriumsozonisator für hohe Ozonkonzentrationen berichtet L. I. Smith[1]. Den Ozonisator bilden 3 hintereinandergeschaltete Berthelotrohre: ihre Dichtungsstellen sind mit Quecksilber gefüllt. Eine Kühlschlange aus Kupfer bildet die eine Elektrode, der mit Quecksilber gefüllte Innenraum des Rohres die andere. Der Apparat liefert bei einer Spannung von 7500—8000 V. und 17—25° Arbeitstemperatur bis 4 *g* Ozon je Stunde bei 5 *l* Strömungsgeschwindigkeit.

Einen Gasentwicklungsapparat insbesondere für höhere Temperaturen hat M. J. N. Schuursma[2] beschrieben. Ein Rundkolben mit weitem Hals wird mit einem dreifach tubulierten Gummistopfen geschlossen, durch den ein kegelförmiger Scheidetrichter A, ein cylindrischer offener Scheidetrichter B und ein Gasableitungsrohr mit Sicherheitsventil führen. Das Ende von B ragt bis auf den Boden des Kolbens, auf dem sich auf einer Schicht inerten Materials die feste Reaktionssubstanz befindet. Die Säure tropft von A ein, beim Schliessen des Gasableitungsrohres wird dann die Reaktionsflüssigkeit nach B hochgedrückt, das gleiche gilt bei teilweiser Drosselung des Gasstromes. Explosionen werden durch das Sicherheitsventil verhindert. Das gleiche Prinzip mit nur unwesentlichen Abänderungen (Ersatz des Scheidetrichters B und des Rundkolbens durch Glasflaschen) liegt dem Gasentwicklungsapparat von H. Prausnitz[3] zu Grunde, auf den verwiesen wird.

Einen neuartigen Glasabsperrhahn für Absorptions- und Reaktionsrohre beschreiben H. Petersen und P. Oberhoffer[4]. Er besitzt den Vorteil der geraden Rohrausbildung, Druckgebung zur Dichtung in Richtung der Rohrachse, gleichzeitige Dichtung von Hahnschliff und Ansatzstutzen und Abschluss des Rohres auch durch Drehen des Rohres selbst.

[1] Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 1844 (1925). — [2] Chem. Weekbl. **21**, 320 (1924); durch Chem. Zentrbl. **95**, II, 2064 (1924). — [3] Ztschrft. f. angew. Chem. **34**, 434 (1921). — [4] Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 491 (1927).

Mitteilungen über neue Gasdruckregler stammen von E. B. Auerbach[1]), W. Benedict[2]) und G. V. Scofield[3]), die nichts prinzipiell Neues bieten und daher nur kurz erwähnt sein sollen.

Ein fettfreies Quecksilberventil mit porösen Glasplatten (Abb. 6) beschreibt A. Stock[4]). Es besitzt den besonderen Vorteil des zuverlässigen, dauernd dichten Schlusses; auch bei sehr langem Stehen ist kein Festbacken und Undichtwerden möglich, Luft, Feuchtigkeit und Fett werden vollständig ausgeschaltet. Sein einziger Nachteil ist der, in einer gewissen Zeit nur enger begrenzte Gasmengen hindurchzulassen, so dass bei grossen Gasmengen das Schwimmventil weiter den Vorzug verdient, wenn nicht Arbeiten im Vakuum diese Neukonstruktion gebietet. Das Gas wird durch zwei kugelige Gefässe A und B (Abb. 6) durchgeleitet, die eingeschmolzen je eine poröse Glasplatte enthalten, deren Porosität so gross ist, dass Gase möglichst leicht hindurchgehen, Quecksilber bei einer Atmosphäre Überdruck jedoch zurückgehalten wird. Der untere Teil des Apparates dient dazu, den Raum unter A und B mit Quecksilber zu füllen oder ihn zu entleeren, das anschliessende Rohr C enthält den notwendigen Vorrat an Quecksilber. Der Dreiwegehahn D erlaubt es, C je nach Belieben mit der Atmosphäre oder mit dem Vakuum — es genügt ein Druck von 10 *cm* — zu verbinden. Herrscht in der Apparatur dauernd Vakuum, so genügt es auch, C durch einen gewöhnlichen Hahn abzuschliessen, um beim Öffnen des Hahnes am unteren Ende des Gefässes das Quecksilber bis an die porösen Platten A und B steigen zu lassen. Zum Öffnen des Ventils senkt man den Quecksilberspiegel dadurch, dass man D so stellt, dass C mit dem Vakuum verbunden ist. Die Ventile sind vom Glaswerk Schott und Gen. in Jena zu beziehen und lassen sich ohne Mühe an gewöhnliches Laboratoriumsglas anblasen. Zum Heben und Senken der Absperrflüssigkeit können aber auch andere Vorrichtungen dienen.

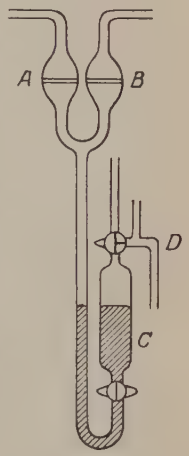


Abb. 6.

Einen völlig aus Glas angefertigten Laboratoriumsströmungsmesser für kleine Gasströme haben H. L. Peattie und F. B. Brady[5]) empfohlen. Das Gas wird durch ein Röhrensystem geleitet und der Druck gemessen, der beim Durchtritt durch eine enge Capillare hervorgerufen wird. An einem geeichten Differentialmanometer kann darauf die Strömungsgeschwindigkeit direkt abgelesen werden.

---

[1]) Chem. Ztg. **50**, 459 (1926). — [2]) Chem. Ztg. **49**, 36 (1925). — [3]) Ind. Eng. Chem **18**, 717 (1926). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58**, 2058 (1925). — [5]) Journ. Scient. Instrum. **1**, 219 (1924); durch Chem. Zentrbl. **95**, II, 1609 1924).

Verschiedene Apparate. Einen automatisch registrierenden Apparat zur Beurteilung und Messung der Korngrössen beliebiger Pulver beschreibt R. Lorenz[1]) und gibt damit eine konstruktive Durchbildung des in der Bodenkunde benutzten Wiegner-Geßnerschen Sedimentierverfahrens. Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Teilchengrösse; mit ihr ändert sich automatisch das spezifische Gewicht der Aufschwemmung, das kontinuierlich photographisch registriert wird. Aus dem Bild ist nun durch den Abfall des spezifischen Gewichts der Verlauf der Sedimentation zu ersehen; er kann dementsprechend ausgewertet werden. Einzelheiten des gut durchgearbeiteten Apparates sind in der Originalabhandlung klar ersichtlich. Der Sedimentierapparat kann auch zu Flotationsstudien, ferner zur Messung von Flockungen und Peptisationen verwendet werden, indem man durch Vergleich der photographischen Orginalkurven eine unter verschiedenen Bedingungen aufgenommene Pulveraufschwemmung die Einflüsse studiert, denen das Pulver unter den verschiedenen Bedingungen unterliegt. Erdige Aufschwemmungen, wie z. B. Talk werden durch Alkali dispergiert, durch Salze wie $CaSO_4$, $M_g(SO_4)_3$ usw. vergröbert. Dementsprechend wird die Kurve der Talkaufschwemmung durch den Zusatz gehoben und verflacht oder steiler.

Für die Schwimmaufbereitungsprobe von Kleinkohle haben J. L. Thomson und C. N. Kemp[2]) einen neuen Laboratoriumsapparat konstruiert. Er beruht auf der Zerlegung der Kohlenproben nach dem spezifischen Gewicht nach dem Flotationsprinzip.

Eine zuverlässige Schüttelmaschine beschreibt A. G. Milligan[3]). Der Flaschenträger ruht wagerecht auf vier federnden senkrechten Latten aus Eichenholz und ist tischartig befestigt. Der Kraftverbrauch ist nur sehr gering, es genügt ein $^1/_{16}$ PS-Motor als Antrieb. Das Wesentlichste ist die gute Abstimmung von freier Schwingungsdauer der Apparatur und Schütteltempo.

Über ein gasdichtes Verbindungsstück für rotierende Laboratoriumsapparate berichtet C. van Brunt[4]). Über das Rohrende des Rotationsapparates wird ein ⊤-Stück so übergezogen, dass das eine Schenkelstück vertikal nach oben zu stehen kommt. Die Abdichtung erfolgt durch in das ⊤-Stück eingegossenes Quecksilber. Die benötigten Schlauchstücke sind so weit zu wählen, dass das innere Rohr am äusseren keine Reibungsverluste erfährt.

Einzelheiten über die Wiedergewinnung von flüchtigen Flüssigkeiten durch Destillieren aus Flaschen von Kugelform beschreibt M. Nierenstein[5]), auf die verwiesen wird.

---

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 1375 (1927). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **46**, 206 T (1927). — [3]) Journ. of Chem. Soc. (London) **125**, 2674 (1924). — [4]) Ind. Eng. Chem. **19**, 127 (1927). — [5]) Analyst **51**, 569 (1926).

Über einen neuen Mikrobrenner berichtet R. Strebinger[1]). Er ist sowohl als einflammiger Mikrobrenner nach Art der Dackelbrenner, als auch nach einfacher Drehung des Hahnes als Flammenkreuzbrenner brauchbar und findet besonders gut Verwendung zum Erhitzen von Mikro-Kjeldahlaufschlusskölbchen.

Eine allgemeine Übersicht über die bisherigen Formen und Vorschläge zur Normung von Reagensgläsern gibt M. Piorkowski[2]), auf die verwiesen wird.

Praktische Vorschläge zum Bohren von Löchern in Glas macht B. Brown[3]). Als Bohrer verwendet man in gewöhnlicher Weise geschärfte Drillbohrer, als Flüssigkeit für das Schneiden reichliche Mengen einer gesättigten Lösung von Campher in Terpentinöl; der Bohrer hat ständig unter leichtem Druck zu stehen. Die Drehungsgeschwindigkeit kann gering sein.

Über einen Ersatz für geschlitzte Uhrgläser bei der Schnellelektroanalyse berichtet L. da Rocha-Schmidt[4]). Da die teuren und zerbrechlichen Uhrgläser mit Glasschlitz den praktischen Zwecken bei Serienbestimmungen durchaus nicht genügen und ein starker Verschleiss eintritt, schlägt der Verfasser vor, die Bechergläser mittels Uhrgläserersatz aus Hartgummi zu bedecken. Diese tragen an ihrer unteren, konvexen Seite drei spitzwinklig umgebogene Streifen und geben dadurch die Gewähr, dass der „Elcemadeckel nach Marquart" genannte Becherglasabschluss niemals herunterfallen kann. Bei der Herstellung ist wegen der Haltbarkeit und wegen der speziellen Verwendung auf die Zusammensetzung der Hartgummimasse besondere Rücksicht genommen; die bisherigen praktischen Erfahrungen haben die Verwendbarkeit vollauf bestätigt. Die Grösse ist so bemessen, dass der „Elcemadeckel" auf das weniger benutzte 500 *ccm*-Becherglas passt, ohne eine Verwendbarkeit für 300- und 200 *ccm*-Bechergläser einzubüssen. Die Herstellung erfolgt durch die Fa. F. Clouth, Rheinische Gummiwarenfabrik A. G., Köln-Nippes.

Auf die Beschreibung der Heizplatten der Firma C. Gerhardt, Bonn sei hingewiesen[5]).

Über einen leistungsfähigen Ersatz der Kobaltgläser berichtet Jaques Meyer[6]). Um in der qualitativen Analyse Kaliumsalze neben Natriumsalzen nachzuweisen, benutzt man vielfach die durch Kobaltsilicat blaugefärbten Kobaltgläser. Diese haben jedoch den Nachteil, bei dünner Schicht die Linien $\lambda = 766{,}5$ und $769{,}9\,mm$ des Kaliumspektrums wohl durchzulassen, die Natrium-D-Linie wird jedoch nur ungenügend zurückgehalten. Dickere Schichten absorbieren

[1]) Mikrochemie **4**, 14 (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 268 (1926). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 1292 (1926). — [3]) Journ. Scient. Instrum. **4**, 205 (1927); durch Chem. Ztrbl. **98**, I, 2755 (1927). — [4]) Chem. Ztg. **51**, 427 (1927). — [5]) Chem. Ztg. **49**, 732 (1925). — [6]) Helv. Chimica Acta **8**, 146 (1925).

zwar in befriedigender Weise das Natriumlicht, der rote Teil des Spektrums wird hierbei jedoch auch fast ganz verschluckt. Der Verfasser beschreibt daher ein Ersatzmittel, das aus mit krystallviolett angefärbten Gelatinefiltern besteht und Kalium neben Natrium weit besser erkennen lässt.

Herstellung der Gelatinefilter. Dünne Glasplatten werden nach gründlicher Reinigung mit einem Unterguss (1 *g* harte Gelatine in 240 *ccm* Wasser gelöst, mit 5 *ccm* 2 %iger Chromalaunlösung und 9 *ccm* 5 %iger alkoholischer Phenollösung versetzt) vorpräpariert, getrocknet und darauf mit einer 6 %igen Gelatinelösung überzogen (je *qdm* 7 *ccm* Gelatinelösung). Nach Trocknen bei Zimmertemperatur wird die Gelatineschicht 3 Minuten in einem Farbbad angefärbt (3 *g* Krystallviolett, 8 Tropfen Essigsäure und 1,5 *g* Kupfersulfat in 100 *ccm* Wasser), rasch durch reines Wasser abgespült, 2 Minuten in 30 %igen Alkohol gelegt und bei 30°—40° getrocknet. Die Scheiben (5 × 5 *cm*) werden auf einer Heizplatte angewärmt und je zwei mit etwas Canadabalsam unter mäßigem Druck zusammengekittet. Um die fertigen Filter gegen Feuchtigkeit und mechanische Einflüsse widerstandsfähiger zu machen, können sie weiter mit einem rinnenförmigen Bleistreifen eingefasst werden.

Umfassende Übersichten über die Entwicklung und Anwendung von Siedesteinchen und Siedestäben, die mit kritischen Betrachtungen über die Erfinder verbunden sind, geben Th. Hellthaler[1]) und G. Bruhns[2]).

Die Beschreibung einer Analysen-Ultra-Lampe ohne Quarz-Quecksilberlampe gibt F. W. Müller[3]). Als U-V-Strahlenquelle wird hier eine Kohlenbogenlampe mit besonderen eisen- und wolframhaltigen Kohlen verwendet, die eine ausserordentlich reiche Ultraviolettquelle bilden und ein nahezu kontinuierliches Spektrum geben. In dem Bereich der Strahlen, die das Filterglas passieren, ist die Kontinuität vollständig, im Ultraviolett von etwa 290 *mm* an abwärts ist die Dichte der Eisenlinien im Gegensatz zu den Hg-Linien so gross, dass ein nahezu kontinuierliches Lichtband erzeugt wird. Die Zündung des Bogens ist durch einen einfachen Hebelmechanismus leicht zu erreichen, die Nachregulierung erfolgt selbsttätig. Das Beobachtungsrohr ist gegen Tageslicht vollständig abgeblendet, so dass Untersuchungen im Tageslicht ohne weiteres möglich sind. Man hat auch die Möglichkeit, in horizontaler Richtung mit dem filtrierten Dunkelviolett zu arbeiten, besonders wenn es darauf ankommt, grössere Flächen auf Fluorescenz zu prüfen. Die Lampe wird für Gleich- und Wechselstrom geliefert und ist bei Dr. F. W. Müller, Essen West 4, zu beziehen.

Einen einfachen und praktischen Aufschlussapparat nach Kjeldahl beschreiben E. G. Hastings, E. B. Fred und

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **37**, 887 (1924). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **38**, 593 (1925). — [3]) Chem. Ztg. **52**, 37 (1928).

W. H. Peterson[1]). Die nebeneinander stehenden Kjeldahlapparate zur Serienbestimmung sind mit einem darüber befindlichen Bleirohr verbunden, das die entwickelten Gase aufnimmt und dessen nach unten gebogenes Ende in Wasser eintaucht. Durch Absorption der Gase tritt eine saugende Wirkung auf. Die Verbindung der Kolben mit dem Bleirohr erfolgt durch an letzterem befestigte Stutzen, die konische Bleistopfen tragen.

Einen automatischen Farbumschlagprüfer beschreibt G. Baganz[2]). Obwohl der grösste Teil ständig wiederkehrender Betriebsuntersuchungen mittels titrimetrischer Methoden ausgeführt wird und diese in ihrer Ausführung äusserst einfach sind, kann diese Art der Untersuchung dennoch völlig mechanisiert werden durch die Durchbildung eines automatischen Farbumschlagprüfers. Als Beispiel seiner Anwendung dient die Prüfung des Chlorgehaltes von Trinkwasser. Der Zweck des Apparates ist die Feststellung der richtigen Dosierungsmenge bei der Chlorierung, um Bakterien abzutöten, jedoch nicht gesundheitsschädlich zu wirken. Das Prinzip des Apparates ist aber für jede qualitative Probe mittels Indikatoren das gleiche. Die richtige Chlorierung des Wassers lässt sich dadurch erkennen, dass Benzidin als Indikator zugesetzt wird. Das Wasser erhält dann eine deutlich erkennbare Färbung, ein Zuviel an Chlor lässt sich dann mittels Jodkaliumstärkelösung als Indikator erkennen.

Der Apparat (System Ägir) besteht aus drei auf einer Marmortafel angeordneten Glascylindern, die zur Aufnahme von je 1 *l* gechlortem Wasser dienen, von denen der erste Wasser ohne Indikator, der zweite mit Benzidin versetztes und der dritte mit Jodkaliumstärkelösung behandeltes Wasser enthält. Auf der Schalttafel findet sich ein Zeitschaltwerk, durch das frisches Auffüllen der Gläser, Indikatorzusatz und Nachspülen mit reinem Wasser selbsttätig erfolgt. Ein Glockenzeichen ruft nun den Beobachter herbei. Die Ventile sind auf einfache Weise für Ausführung der Reaktion in Zeitabschnitten von 15, 30 und 60 Minuten einstellbar. Dieser Apparat ermöglicht demnach auf einfachste Weise eine einwandfreie und stets zuverlässige Prüfung, die durch nichtgeschultes Personal vorgenommen werden kann und bei Anwendung anderer, spezifischer Indikatoren sich auch für sonstige automatische Untersuchungen verwenden lässt.

Über wirtschaftliche Tiegeldreiecke berichtet F. Lehmann[3]). Die gewöhnlichen Tiegeldreiecke aus Porzellanrohr leiden an dem Übelstand, dass sie nach dem bei längerer Benutzungsdauer stets vorkommenden Durchbrennen der Eisendrähte unbrauchbar werden, da neue Drähte nur mit grossem Zeitverlust eingesetzt werden können. Der Verfasser schlägt daher vor, diese durch 5 *cm* lange, in der Mitte zu einem Winkel von 65° gebogene Eisendrähte zu ersetzen, deren

[1]) Ind. Eng. Chem. **19**, 397 (1927). — [2]) Chem. Fabrik **1**, 358 (1928). — [3]) Chem. Ztg. **50**, 193 (1926).

Enden nur in die Porzellanröhrchen eingeschoben werden, wodurch sie leicht auswechselbar sind. Besonders zu empfehlen sind sie zum Auflegen auf Erlenmeyerkolben als Filtrierdreiecke, da die lästigen Enden wegfallen.

Fortschritte in der Anwendung analytischer Tiegel beschreibt J. D. Main Smith[1]). Um bei der Bestimmung von Alkali und Erdalkali als Sulfat durch Abrauchen ein Verspritzen tunlichst zu vermeiden, schlägt der Verfasser vor, die Tiegel am Aussenrand mit kleinen Löchern zu versehen, durch die die Dämpfe abziehen können. Der Deckel kann dann innen fest aufsitzen.

Über eine behelfsmäßige Laboratoriumsmischmaschine für feste Körper siehe R. M. Hixon[2]), über eine ausgezeichnet wirkende Zerkleinerungsmühle von getrockneten Früchten in Gegenwart von Flüssigkeiten R. A. Dutcher und J. F. Laudig[3]). H. Neheim.

Über die Entzündlichkeit der Gemische von Paraffinkohlenwasserstoffen mit Luft durch Induktionsfunken berichtet R. V. Wheeler[4]). Im allgemeinen verhält sich der Induktionsfunke in diesen Gasgemischen wie ein Kapazitätsfunke, mit dem Unterschied, dass bei den am leichtesten entzündlichen Gemischen die Unterschiede infolge der grösseren räumlichen Ausdehnung und der längeren Dauer etwas verwischt werden. H. Neheim.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Nachweis und Bestimmung des Eisens sowie seine Trennung von anderen Elementen[5]). Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung von Fe^{II} mit Hilfe von KJO_3 hat G. B. Heisig[6]) mitgeteilt. Maßanalytische Lösungen von KJO_3 lassen sich einfach und schnell durch Auflösung der berechneten Mengen des reinen trockenen Reagenses in Wasser herstellen, sie bedürfen keiner weiteren Einstellung und sind zudem von fast unbegrenzter Haltbarkeit. [G. S. Jamieson[7]) gibt an, dass sich eine KJO_3-Lösung 10 Jahre lang ohne Titeränderung hielt.] Diese Eigenschaften lassen das KJO_3 gerade für solche Chemiker wertvoll erscheinen, die nur gelegentlich analytische Arbeiten auszuführen haben. Es sind auch für eine ganze Reihe von Metallen und anderen Körpern Methoden ausgearbeitet worden, die sich des Jodates bedienen. Nur für das Eisen fehlte bisher ein derartiges Verfahren, ja L. W. Andrews[8]), der Urheber der Jodattitrationen in stark salz-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **44**, 539 T (1925). — [2]) Ind. Eng. Chem. **18**, 138 (1926). — [3]) Ind. Eng. Chem. **16**, 126 (1924). — [4]) Journ. of Chem. Soc. (London) **127**, 14 (1925). — [5]) Nachtrag zu dem Bericht im Band 73, vergl. diese Ztschrft. **73**, 76 (1928). — [6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1687 (1928). — [7]) Volumetric Jodate Methods, Chemical Catalog Co., Inc., New York 1926. — [8]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **36**, 83 (1903); Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 761 (1903); vergl. auch diese Ztschrft. **48**, 295 (1909).

saurer Lösung, fand die Bestimmung des Fe^{II} mit KJO_3 unbefriedigend wegen der Schwierigkeit, den Endpunkt festzustellen, und weil beim Stehen der Lösungen Jod in Freiheit gesetzt wurde. Dieser Umstand veranlasste H. B. Heisig nach einer geeigneten Ausführungsweise der Jodattitration des Fe^{II} zu suchen. Das von ihm ausgearbeitete Verfahren beruht auf nachstehenden Reaktionen:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,JCl + HCl \longrightarrow J_2 + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Cl' + HCl \quad . \; . \; . \; 1)$$
$$2\,J_2 + KJO_3 + 6\,HCl \longrightarrow KCl + 5\,JCl + 3\,H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \; 2)$$

Es sind demnach folgende Lösungen erforderlich: 1. Eine Jodchloridlösung, die nach G. S. Jamieson[1]) in folgender Weise hergestellt wird: 10 *g* reines KJ und 6,44 *g* reines KJO_3 werden in 75 *ccm* H_2O aufgelöst; 75 *ccm* konz. HCl sowie 5 *ccm* CCl_4 werden zugefügt. Wenn der Tetrachlorkohlenstoff nach heftigem Schütteln nicht eine schwache Rosafärbung zeigt, gibt man KJ-Lösung zu, bis der Tetrachlorkohlenstoff eine geringe Jodfärbung annimmt. Zeigt dagegen der Tetrachlorkohlenstoff eine mehr als schwache Rosafärbung, so gibt man KJO_3 zu, um das in zu grosser Menge vorhandene Jod in JCl überzuführen. 2. Als Maßlösung eine 0,1 n-Kaliumjodatlösung. Da nach Gleichung 2 das J des KJO_3 bei der Reduktion zu JCl 4 Elektronen aufnimmt, so erhält man die 0,1 n-Jodatlösung, indem man $^1/_{40}$ Mol reinstes KJO_3 (hergestellt aus reinem Merckschen Präparat durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heissem H_2O und einstündiges Trocknen bei 120—140°) in Wasser löst und auf 1 Liter auffüllt. Man kann auch 0,05 n-KJO_3-Lösungen verwenden.

Die zu titrierende, in einem mit Glasstopfen versehenen Erlenmeyerkolben befindliche Ferrosalz-Lösung wird mit 6 *ccm* der JCl-Lösung, ferner mit 6 *ccm* CCl_4 und schliesslich mit soviel Salzsäure versetzt, dass das Endvolumen nach der Titration mindestens 12% Chlorwasserstoff enthält. Man erreicht dies sicher durch Zugabe von 50 Vol.-Proz. konz. HCl. Die hohe HCl-Konzentration ist notwendig, um die Hydrolyse des Jodchlorides zu verhindern. Nach dem Abkühlen der Mischung titriert man mit KJO_3-Lösung, wobei man nach jedesmaliger Zugabe des Reagenses gründlich schüttelt. Die Titration ist beendigt, wenn die violette Farbe des CCl_4 verschwindet, wodurch die vollständige Oxydation des freien Jodes zu JCl angezeigt wird. Gleichzeitig damit schlägt die Orangefärbung der wässrigen Schicht in Citronengelb um. Wenn der Endpunkt überschritten wird, kann der Überschuss an KJO_3 durch eine KJ-Lösung bestimmt werden, die gegen KJO_3 gestellt ist.

Das Zufügen der Reagenzien in der vorhin angegebenen Reihenfolge ist, wie besondere Versuche des Verfassers lehrten, unbedingt notwendig. Verfährt man so, dass man erst HCl und dann JCl zur Fe^{II}-Lösung gibt, so erhält man merkliche Minderverbrauche, die durch Oxydation des Fe^{II} durch den Luftsauerstoff in der stark salzsauren

[1]) a. a. O. S. 8.

Lösung herbeigeführt werden. In schwefelsaurer Lösung ist die Ferrolösung beständiger gegen den Luft-Sauerstoff (nach F. Sutton[1]).

Die mit Fe-Mengen von etwa 0,03—0,14 *g* angestellten Versuche ergaben sehr gute Übereinstimmung. (Abweichungen höchstens — 0,3 *mg*, meistens nur — 0,1 *mg* oder keine Abweichung.)

Das Ferroeisen kann auch in der Weise bestimmt werden, dass man einen Überschuss an KJO_3 zur Lösung desselben in verd. H_2SO_4 (2 *ccm* konz. H_2SO_4 auf 500 *ccm* der Lösung) gibt, dann HCl und CCl_4 zufügt und den Überschuss des Jodats mit einer gegen KJO_3 gestellten KJ-Lösung zurücktitriert. Auch hier muss die Salzsäure erst nach dem Oxydationsmittel zugefügt werden, um zu niedrige Ergebnisse zu vermeiden. Die zu Grunde liegenden Reaktionen sind in diesem Falle die folgenden:

$$4\,Fe^{\cdot\cdot} + KJO_3 + 6\,HCl \longrightarrow 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + KCl + JCl + 4\,Cl' + 3\,H_2O$$
$$KJO_3 + 2\,KJ + 6\,HCl \longrightarrow 3\,KCl + 3\,JCl + 3\,H_2O.$$

Die Jodatmethode der Ferroeisenbestimmung ist auch brauchbar, wenn das Fe^{II} durch Reduktion von Fe^{III}-Lösungen (z. B. durch metall. Mg) in Gegenwart von organischen Substanzen erhalten wurde (wie z. B. Essigsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Filterpapier, Äthylalkohol und Formaldehyd) und die Titration bei Gegenwart dieser Substanzen vorgenommen werden soll.

Bei der Bestimmung des Ferroeisens in Silicatgesteinen nimmt Byron A. Soule[2]) den Aufschluss mit HF statt in einem geräumigen Platintiegel in Erlenmeyerkölbchen aus Pyrex- oder Quarzglas vor. Man vermeidet so das sonst notwendige Überspülen der leicht oxydierbaren fluorwasserstoffhaltigen Ferrolösung zum Zwecke des Titrierens in ein grösseres Gefäss und kann leicht die Vollständigkeit des Aufschlusses feststellen. Auch erspart man die hohen Ausgaben für den Platintiegel. Die Gefässe werden zwar von der Flußsäure merklich angegriffen, aber während der zum Aufschluss nötigen Zeit nicht durchlöchert. Quarzglas wird weniger angegriffen als Pyrexglas, der Verfasser hat aber zunächst Pyrexkolben benutzt.

Gewogene, weithalsige Pyrex-Erlenmeyerkölbchen von 250 *ccm* Fassungsraum werden nach Verdrängung der Luft durch CO_2 mit der zu untersuchenden Probe beschickt. Unmittelbar darauf gibt man 15 *ccm* H_2O, 10 *ccm* verd. H_2SO_4 (1 : 3) und 5—8 *ccm* HF (40%ig) zu, setzt die Kölbchen auf eine heisse Platte und hält die Flüssigkeit in gelindem Sieden unter Durchleiten eines langsamen CO_2-Stromes. Sobald beim Umschwenken der Lösung keine unzersetzten Teilchen mehr wahrnehmbar sind, entfernt man das Kölbchen von der Heizplatte und gibt sofort eine kalte, frisch bereitete Mischung von 100 *ccm* H_2O, 6 *g* Borsäure und 5 *ccm* H_2SO_4 (1 : 1) zu. Nach dem Abkühlen auf etwa 15°, das nicht über 10 Minuten

[1]) Volumetric Analysis, 11. Aufl, S. 238 (1924). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1691 (1928).

erfordert, titriert man mit eingestellter $KMnO_4$-Lösung unter Benutzung einer Wägebürette. Schliesslich wird das Kölbchen gereinigt und zurückgewogen. Bei blinden Versuchen mit der Aufschlussmischung in Pyrexkölbchen waren wesentliche Mengen von $KMnO_4$ verbraucht worden. Den anzubringenden Korrektionsfaktor ermittelt man durch eine Reihe von Fe^{II}-Bestimmungen in einer Verbindung von bekanntem Fe^{II}-Gehalt, die in der beschriebenen Weise in diesen Pyrexkölbchen ausgeführt werden. Der Mehrverbrauch an $KMnO_4$ wird auf das *g* Gewichtsverlust des Glases berechnet. Der Verfasser hat nach diesem Verfahren die Fe^{II}-Bestimmung in einer Anzahl von Silicaten vorgenommen.

Die Ferrobestimmung in Gesteinen führen E. Salvatore und A. Squeo[1]) in der Weise aus, dass die Gesteinsprobe mit der Flußsäure sich in einer elektrisch geheizten Platinschale befindet, die unter einer Glasglocke steht. Durch die Glocke wird ein gut getrockneter CO_2-Strom über die Schale geleitet. Die Glasglocke kann man durch einen Fettüberzug gegen den Angriff der Flußsäure schützen, ausserdem lässt sich noch ein Rührer aus Pt-Drähten an ihr anbringen. Die Bestimmung erfordert etwa eine Stunde. K. Schröder.

Phosphor und Phosphorsäure. Ein Schnellverfahren zur Bestimmung von Phosphor in Messing und Bronze stammt von H. P. Kimber[2]). Nach seinem Vorschlag löst man 1—2 *g* der zu untersuchenden Späne in einem Gemisch von 20 *ccm* konz. Salpetersäure und 10 *ccm* konz. Salzsäure unter Erwärmen, kocht nach beendigter Reaktion bis zum Verschwinden der Stickoxyde, macht mit 15 *ccm* Ammoniak alkalisch und fällt wie gewöhnlich mit Molybdän.

Für technische Schnellbestimmungen von Phosphor in Bronze eignet sich auch das Verfahren von W. E. Baulieu jr.[3]), nach dem in besonderen graduierten Gefässen der Molybdänniederschlag zentrifugiert und nach dem Volumen seine Menge abgeschätzt wird. Es werden somit zeitraubende Filtrationen und Wägungen gespart.

Ein Verfahren zur Abscheidung der Phosphorsäure im qualitativen Analysengang mit Zirkonsalz hat F. Oberhauser[4]) ausgearbeitet. Sie beruht auf der Unlöslichkeit des Zirkonphosphates in Essigsäure und besitzt gegenüber den bisher üblichen der Abscheidung der Phosphorsäure als Wismutsalz oder nach der Ferrichlorid-, Blei- oder Zinnmethode erhebliche Vorteile. Am zweckmäßigsten ist folgende Arbeitsweise:

Das bei Anwendung von 1 *g* Substanz erhaltene Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag wird gekocht, um den Schwefelwasserstoff

[1]) Ztschrft. f. krystallogr. Mineral. **66**, 162 (1927); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 825 (1928). — [2]) Chemist Analyst 1924, S. 17; durch Chem. Zentrbl. **95**, II, 1834 (1924). — [3]) Ind. Eng. Chem. **17**, 908 (1925). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 38 (1927).

auszutreiben, und die Prüfung auf Phosphorsäure mit dem üblichen Molybdänreagens durchgeführt. Bei Anwesenheit von Phosphat wird die Lösung, aus der Kobalt und Nickel ausgeschieden sind und die nach Oxydieren noch Fe(III), Al, Cr, Mn, Zn, Ca, Ba, Sr, Mg, Na, K und ev. Ti enthält, unter Erwärmen mit etwas Ammonchlorid und 10 *ccm* einer gesättigten Zirkonnitrat- oder -oxychloridlösung versetzt. Während des Siedens wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, dann wird etwa 3 Minnten weiter gekocht und mit Essigsäure deutlich angesäuert. (Die Konzentration der Gesamtlösung an Essigsäure darf 8 % nicht übersteigen). Nach dem Erhitzen zum Sieden wird der Niederschlag, in dem sich das gesamte Phosphat als basisches Zirkonphosphat, das überschüssige Zirkonsalz als $Zr(OH)_4$ und der grösste Teil des Eisen-, Aluminium- und Chromhydroxyds befinden, abfiltriert.

Der Niederschlag wird unter Erwärmen mit verdünnter Salzsäure behandelt; die Lösung wird mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Es fallen $Fe(OH)_3$ und $Zr(OH)_4$ aus, während im Filtrat, das Aluminat, Chromat und Zirkonat enthält, durch Zusatz von Ammonchlorid $Al(OH)_3$ und $Zr(OH)_4$ ausgeflockt werden. Eisen wird als Berliner Blau identifiziert, Aluminium mikroskopisch als Kalium- oder Caesiumalaun. Zirkon beeinträchtigt diese Nachweise nicht, das Chromat weist man auf üblichem Wege nach.

Das Fällungsreagens wird hergestellt durch Auflösen von 20 *g* Zirkonnitrat oder -oxychlorid in 160 *ccm* heissem Wasser; 1 *ccm* dieser Lösung enthält 50 *mg* Zr und scheidet demnach 70 *mg* PO_4 ab.

Der Versuch, diese Methode umgekehrt zur quantitativen Phosphorsäurebestimmung zu verwenden, scheitert an der Bildung löslicher komplexer Zirkonphosphate und der Adsorptionsfähigkeit von Zirkonphosphat für Zirkonsalze.

Der Nachweis von Ortho-, Pyro- und Metaphosphat nebeneinander, auch in Gegenwart von Natriumfluorid, kann wie folgt nach J. H. de Boer[1]) durchgeführt werden. Metaphosphat gibt mit Luteokobaltchlorid eine milchig-kolloide Trübung, bei viel Pyrophosphat tritt gleichzeitig eine krystalline Fällung ein. Geringere Mengen an Pyrophosphat lassen sich mit Kupfersulfat und Essigsäure oder Zinksulfat und Essigsäure und schwaches Alkalisieren der Flüssigkeit mit Natronlauge nachweisen. Die Prüfung auf Orthophosphat geschieht mit Molybdänlösung. In Gegenwart von Fluoriden erfolgt erst die Prüfung auf Metaphosphat; ist dies zugegen und ist die Anwesenheit von Pyrophosphat unsicher, so werden die Phosphate mit Silbernitrat von den Fluoriden getrennt und dann auf dem oben angegebenen Weg nachgewiesen.

Über die Anwendungsmöglichkeit der Reaktionen zwischen elementarem Phosphor und Kaliumjodat zur

[1]) Chem. Weekbl. **21**, 561 (1924); durch Chem. Zentrbl. **96**, I, 725 (1925).

volumetrischen Bestimmung von Phosphor berichten Th. F. Buehrer und O. E. Schupp jr.[1]). Die Oxydation des Phosphors durch Jodat erfolgt nach den Reaktionen:

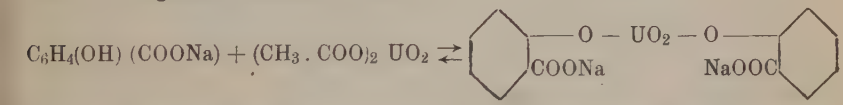
$$5\,P + 3\,JO_3' + 3\,H^{\cdot} + 6\,H_2O = {}^3/_2\,J_2 + 5\,H_3PO_3$$
$$2\,P + 3\,J_2 + 6\,H_2O = 6\,H^{\cdot} + 6\,J' + 2\,H_3PO_3$$
$$5\,H_3PO_3 + 2\,JO_3' = J_2 + 3\,H^{\cdot} + 5\,H_2PO_4' + H_2O$$
$$H_3PO_3 + J_2 + H_2O = 3\,H^{\cdot} + 2\,J' + H_2PO_4'.$$

Die Gesamtreaktion verläuft nach

$$5\,J' + JO_3' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O.$$

Dies kann zur volumetrischen Phosphorbestimmung wie folgt verwendet werden: Das phosphorhaltige Material wird mit Kaliumjodat und 0,25 n-Schwefelsäure mehrere (3—4) Stunden am Rückflusskühler mit wenig Tetrachlorkohlenstoff erhitzt. Dann wird der Rückflusskühler ausser Tätigkeit gesetzt, das Jod überdestilliert, in einem eine gemessene Menge eisgekühlte Thiosulfatlösung enthaltenden Kolben aufgefangen und nach Absorption titrimetrisch bestimmt. Die Genauigkeit der Methode beträgt etwa $0{,}3^0/_0$, der Zusatz an Tetrachlorkohlenstoff hat den Zweck, etwa im Rückflusskühler kondensiertes Jod wieder zurückzuwaschen. Seine Menge soll nur klein sein, um der wässrigen Phase nicht zuviel Jod zu entziehen. Die Anwendbarkeit dieser Methode erstreckt sich auch auf Untersuchungen über die Löslichkeit von Phosphor in organischen Lösungmitteln.

Einen neuen Indikator zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure haben L. Duparc und E. Rogovine[2]) empfohlen, Natriumsalicylatlösung wird bereits durch geringe Mengen einer Uranylacetatlösung stark orangegelb angefärbt, was auf folgender Reaktion beruht.



Bei der Titration von Phosphorsäure mit Uranyllösung kann man mit Hilfe dieser Reaktion den Endpunkt erkennen. Zur Bestimmung von Phosphorsäure werden 20 *ccm* der Lösung und 20 *ccm* einer Vergleichslösung (erhalten durch Auflösen von 5,46 *g* $Ca_3(PO_4)_2$ in verdünnter HNO_3 und Auffüllen mit Wasser auf 1 *l*) je mit 10 *ccm* $10^0/_0$iger Natriumsalicylatlösung und 50 *ccm* Wasser versetzt, zum Sieden erhitzt und mit Uranylacetatlösung (13—15 *g* Salz in 1 *l* Wasser gelöst) auf Orangefärbung titriert. Bei Harnanalysen verfährt man nach dem gleichen Verfahren, es genügen jedoch bereits 10 *ccm* Harn, die Menge des zugefügten Wassers beträgt dann 60 *ccm*. Essigsäure oder Alkaliacetate verringern die Intensität der Färbung erheblich.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 9 (1927). — [2]) Helv. Chimica Acta **11**, 598 (1928).

Über eine Schnellmethode für die Bestimmung der Phosphate in technischen Citronen- und Weinsäurelösungen berichtet F. Perciabosco[1]). Die Gefahr von Verlusten bei der Veraschung durch Glühen wird durch Kochen der Substanzen mit Salpetersäure (D 1,40) völlig umgangen. — Zur Prüfung technischer Laugen auf Phosphatgehalt werden 10 *ccm* auf 300 *ccm* verdünnt, mit einem kleinen Überschuss von Ammoniak neutralisiert; Weinsäurelösungen werden mit 25 *ccm* Ammoncitratlösung und in der Wärme mit 25 *ccm* Magnesiamixtur versetzt. Diese Methode ist für vergleichende technische Untersuchungen ausreichend genau. H. Neheim.

Bor und Borsäure. Als Reagens auf Borsäure empfiehlt J. Stamm[2]) die Anwendung von Kongorot. Wenngleich Kongopapier von 4%iger wässriger Borsäurelösung zunächst nicht verändert wird, bemerkt man doch beim Trocknen des Papiers über einer kleinen Flamme deutliche Blaufärbung. Sie kann, wenn auch in geringerem Umfange, bereits beim Trocknen im Exsiccator oder bei 100° auftreten. In absolut trockener Atmosphäre hält sie sich unbegrenzt lange, in feuchter Luft geht sie nach Verlauf einiger Stunden jedoch wieder in Rot über. Bei der Prüfung von Borsäureestern ist das Papier zuvor mit Wasser anzufeuchten.

Weit empfindlicher ist die Reaktion bei Anwendung flüssiger Reagenzien. So geben je ein Tropfen Borsäurelösung (0,01%ig) und Kongorotlösung (0,1%ig) nach Erwärmen und Trocknen auf dem Wasserbad einen blauen Rückstand der chinoiden Kongosäure, der sich in Wasser, Alkohol, Methanol, Aceton mit roter Farbe löst (azoide Kongosäure). Das Auftreten der Blaufärbung erst in der Wärme ist für Borsäure charakteristisch, da sämtliche anderen Säuren schon bei Zimmertemperatur Blaufärbung bewirken. Verschiedene Salze von Zink, Aluminium, Mangan, Magnesium, Ammonium, Nickel, Kobalt und Eisenoxydul verhalten sich wie Borsäure, dürfen deshalb nicht zugegen sein. Diese Reaktion wird durch Metaborsäure erzielt, die aus Borsäure unter diesen Bedingungen entsteht.

Die Bestimmung des Gehaltes von elementarem Bor führt man nach J. W. Andrews[3]) durch, indem man das zu untersuchende Material in einer Mischung von Ätznatron und Kalisalpeter im Silbertiegel vorsichtig schmelzt, die Schmelze in Wasser löst, mit Salzsäure schwach ansäuert und zwecks Entfernung von Kohlensäure unter vermindertem Druck aufkochen lässt (unter Atmosphärendruck könnte B_2O_3 in geringer Menge abdestillieren), darauf unter Verwendung von p-Nitrophenol als Indikator neutralisiert und nach Zusatz von Mannit und Phenolphthalein nach dem üblichen Verfahren titriert.

---

[1]) Atti II. Congresso Nazionale Chim. Pura Applicata Palermo 1926, S. 1371; durch Chem. Zentrbl **99**, I, 2275 (1928). — [2]) Pharmacia 1924; durch Chem. Zentrbl. **96**, I, 871 (1925). — [3]) Chemist-Analyst 1926, S.16; durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 1669 (1926).

Die gleichzeitige Titration von Borsäure und Phosphorsäure hat J. M. Kolthoff[1]) auf folgende Weise ermöglicht. Durch Zusatz einer genügenden Menge Natriumcitrat kann $B(OH)_3$ bei der Titration von Phosphorsäure gebunden und unschädlich gemacht werden. Dazu wird die Lösung gegen Dimethylgelb neutralisiert, mit 0,1 n-Lauge bis zur bleibenden schwachen Rotfärbung von Phenolphthalein titriert. Die Phosphorsäure geht hierbei in das sekundäre Alkalisalz über. Darauf fügt man mehr, als der vorhandenen Menge Borsäure entspricht, an Mannit zu und titriert die Borsäure bis auf Rosafärbung des Phenolphthaleins ($P_H = 8{,}7$); die nunmehr verbrauchte Lauge entspricht der vorhandenen Borsäure. Die Anwendung eines Rückflusskühlers beim Vertreiben der Kohlensäure erübrigt sich, da Borsäure praktisch nicht flüchtig ist ($< 1\,\%$). H. Neheim.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Einige Farbenreaktionen des Mannits mit Phenolen beschreibt L. Ekkert[2]), zu deren Ausführung der Mannit durch Behandlung mit Brom zu Mannose oxydiert wird. Werden 0,2 *g* Mannit in 15 bis 20 *ccm* 3 %igem Bromwasser auf dem Wasserbade 15—20 Minuten erwärmt und wird der Überschuss an Brom durch Einkochen auf etwa 5 *ccm* entfernt, so färbt sich die Flüssigkeit, wenn 1 Tropfen derselben mit 0,01 *g* gepulvertem Phenacetin oder Resorcin, α-Naphthol, β-Naphthol, Kodein oder Morphin bestreut und 1 *ccm* konz. Schwefelsäure langsam zugesetzt wird, mit Phenacetin: in der Kälte allmählich rosenrot, beim Erwärmen erst rosenrot, dann weinrot und zuletzt rubinrot; mit Resorcin: in der Kälte goldgelb, beim Erwärmen von safran- bis tief blutrot; mit α-Naphthol schon in der Kälte schön violettrot; mit β-Naphthol: braunstichig zwiebelrot, beim Erwärmen braun; mit Kodein rasch violettrosa, beim Erwärmen rosaviolett; mit Morphin gelblichrosa, beim Erwärmen rosa, dann pfirsichblütenfarbig und weiter wein-rubin-granatrot.

Bei Verwendung von 85 %iger Phosphorsäure oder 35 %iger rauchender Salzsäure an Stelle der Schwefelsäure treten weniger charakteristische Färbungen auf und die Flüssigkeit muss dazu zum Sieden erhitzt werden. W. Dehio.

Die Bestimmung organischer Stoffe durch Chromsäureoxydation hat Th. v. Fellenberg[3]) in der von Ivar Bang[4]) ausgearbeiteten Methode zur Fettbestimmung im Blut auch auf die Analyse anderer

[1]) Chem. Weekbl. **19**, 449 (1922); durch Chem. Zentrbl. **94**, II, 605 (1923). — [2]) Pharm. Zentralhalle **69**, 433 (1928). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **18**, 290 (1927). — [4]) Mikromethoden zur Blutuntersuchung, 6. Aufl., S. 46, (1927).

organischer Stoffe auszudehnen versucht, nachdem er sie zuerst zur Bestimmung der Trockensubstanz in Schilddrüsen praktisch angewandt hatte[1]).

Der von v. Fellenberg gewählte Arbeitsgang ist weiter unten angegeben, wobei entweder wässrige Lösungen der Substanzen oder unlösliche Säuren in Form ihrer Alkalisalze und basische Stoffe in schwefelsaurer Lösung angewendet werden. Fette werden mit alkoholischer Kalilauge verseift, die entsprechende Menge der Seifenlösung wird abgemessen und der Alkohol im Reaktionsgefäss abgedampft. Es empfiehlt sich, die Konzentrationen so zu wählen, dass im Kubikzentimeter Flüssigkeit einige Zentigramm Substanz enthalten sind; zu jeder Bestimmung soll mit einer genauen in Hundertstel Kubikzentimeter geteilten Pipette so viel abgemessen werden, als etwa 3—6 *mg* Substanz entspricht.

Die abgemessene Menge wird in einen 50 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben gegeben; wenn ein organisches Lösungsmittel vorliegt, wird dasselbe durch Abdampfen oder Kochen über freier Flamme bis zur Trockne vertrieben. Dann werden 10 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung zugegeben und vorsichtig und unter Umschwenken 20 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzugegossen, wobei für jeden *ccm* mehr der zu untersuchenden Flüssigkeit die Schwefelsäuremenge um 2 *ccm* zu erhöhen ist. Dabei muss die Flüssigkeit eine bräunlichgrüne bis olivgrüne Färbung annehmen, denn eine rein grüne Farbe zeigt einen zu geringen Bichromatzusatz an; man muss dann entweder noch Bichromat und die doppelte Menge Schwefelsäure zufügen oder den Versuch von neuem und mit weniger Substanz anstellen. Nach einiger Zeit, wenigstens aber nach $^1/_4$ Stunde, wird die Flüssigkeit in einen entsprechend grossen Kolben übergeführt, mit Wasser (es kann auch Brunnenwasser genommen werden, wenn es nicht reich an organischer Substanz ist) nachgespült und auf 300—350 *ccm* aufgefüllt. Nach dem Entweichen der Luft werden 0,2 *g* Kaliumjodid hinzugegeben; man titriert dann mit 0,1 n-Thiosulfatlösung, wobei ein geringerer Verbrauch als 2 *ccm* Thiosulfat anzeigt, dass zu wenig Bichromatlösung zugesetzt worden ist.

Die mit verschiedenen organischen Substanzen angestellten Versuche sind in einer Tabelle zusammengestellt, aus der zu ersehen ist, dass Ameisensäure vollständig verbrannt wird, während Essigsäure überhaupt nicht angegriffen wird; Propionsäure und n-Buttersäure entsprechen in ihrem Sauerstoffverbrauch der Bildung von 1 Mol. Essigsäure, desgl. Äthyl-, Propyl- und Isobutylalkohol, wobei allerdings von Propionsäure und Isobutylalkohol 1 Atom und von n-Buttersäure 0,5 Atome Sauerstoff mehr, als der Bildung von 1 Mol Essigsäure entsprechen, verbraucht werden. Von den Oxysäuren verbrennen Äpfel-, Wein- und Citronensäure quantitativ zu CO_2. Oxalsäure wird nicht, Bernsteinsäure nur wenig angegriffen. Lösliche Kohlenhydrate und die mehrwertigen Alkohole

[1]) Th. v. Fellenberg und H. Pacher, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **18**, 271 (1927).

werden ebenfalls quantitativ zu CO_2 verbrannt, dagegen von den einwertigen nur Methylalkohol. Dimethyläthylcarbinol bildet 2 Mol. Essigsäure. Die aromatischen Säuren verbrennen gut, Benzoesäure quantitativ, Salicylsäure nahezu quantitativ, dagegen sind die Aminosäuren nahezu völlig unverbrennbar, ebenso wie auch die Eiweißstoffe verschiedene Werte geben.

Praktische Anwendung fand die Methode zur Bestimmung von Alkohol in Essig, wobei von 10 *ccm* Essig 6 *ccm* abdestilliert und vom Destillat je 1 *ccm*, entsprechend $^5/_3$ *ccm* Essig, zur Bestimmung verwendet wurden. Ferner wurde die Methode auch zur Bestimmung von Methyl-Äthylalkoholmischungen benutzt. Methylalkohol wird dabei, wie schon gesagt, vollständig verbrannt; 1 *mg* desselben verbraucht 1,87 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung, während Äthylalkohol je *mg* 0,87 *ccm* verbraucht, um dabei zu Essigsäure oxydiert zu werden.

Der Methylalkoholgehalt lässt sich nach der Formel $M = \frac{100}{D}(n - a)$ oder vereinfacht $M = 100\,(n - 0{,}87)$ berechnen, wobei

D = der Differenz zwischen dem Chromsäureverbrauch der beiden Alkohole in *ccm* 0,1 n-Lösung je *mg*, hier also 1,87 — 0,87 = 1,00.

n = dem gefundenen Chromsäureverbrauch je *mg*.

a = Chromsäureverbrauch je *mg* Äthylalkohol.

Auch zur Bestimmung des aschenfreien Extraktes in Tee wurde die Oxydationsmethode angewendet; hierzu wurden je 2 *g* Tee mit 200 *ccm* siedendem Wasser übergossen; nach 3 Minuten wurde der wässrige Auszug abgegossen. Zur Oxydation wurden je 2,5 *ccm* des Auszugs, entsprechend 25 *mg* Tee, verwendet; die Versuche mit vier verschiedenen Teesorten gaben bis auf eine derselben gute Resultate.

Da Essigsäure bei der Oxydationsmethode nicht angegriffen wird, so lässt sich das Verfahren gut für mit Bleiacetat fällbare Stoffe verwenden, indem man den Chromsäureverbrauch entweder vor und nach der Ausfällung bestimmt oder die gefällten Bleisalze mit Schwefelsäure zersetzt und die Lösung zur Oxydation benutzt.

Geeignet wäre die Methode auch zur Alkoholbestimmung in alkoholfreien Weinen usw.; v. Fellenberg hofft, über die Anwendung des Verfahrens in der Fettanalyse nächstens berichten zu können.

W. Dehio.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Eine Reaktion zur Gehaltsbestimmung der Enzianbranntweine an ätherischen Ölen, die auf der Intensität der Färbung der ätherischen Öle mit Schwefelsäure beruht, beschreibt Th. v. Fellenberg[1]). Wenn

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **19**, 242 (1928).

die Reaktion auch allein keine einwandfreie Beurteilung der Enzianbranntweine gestattet, so gibt sie doch, da sie schnell auszuführen ist, Hinweise auf die Güte der zu untersuchenden Enzianbranntweine. v. Fellenberg[1]) benutzt dazu ein Mikrocolorimeter, welches ohne Prismenoptik arbeitet und das Spiegelbild der beiden Vergleichsflüssigkeiten zeigt, doch kann natürlich auch jedes andere Colorimeter dazu Verwendung finden. Als Typlösung dient eine Lösung von Cobaltonitrat Merck (4 *g* werden in 16 *ccm* Wasser gelöst); 0,5 *ccm* dieser Lösung müssen nach dem Eindampfen und Glühen einen Rückstand von 0,0310 *g* Co_2O_3 geben. Von der auf diese Weise kontrollierten Stammlösung werden 0,8 *ccm* mit 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumbichromatlösung und 8,5 *ccm* Wasser gemischt und in einem Fläschchen mit eingeschliffenem Stopfen aufbewahrt. Die Intensität dieser Lösung entspricht einem echten Enzianbranntwein; v. Fellenberg bezeichnet dieselbe mit 100. Da zur Ausschüttelung des Branntweins Petroläther vom Siedepunkt 29°, der bis 45° restlos übergeht, verwendet wird, derselbe jedoch immer noch mit Schwefelsäure Färbungen gibt, so muss mit ihm vorher ein blinder Versuch ausgeführt werden, dessen einmalige Ausführung ein für alle Male genügt. Dazu werden 5 *ccm* Wasser in einem Reagensglase mit 5 *ccm* Petroläther 150 mal kräftig geschüttelt, wobei das Reagensglas fast wagerecht zu halten ist, und dann im Scheidetrichter getrennt; der Petroläther wird in ein trocknes Reagensglas gegeben, worauf nach Zugabe von 1 *ccm* genau 15 n-Schwefelsäure wieder etwa 100 mal kräftig geschüttelt wird. Jetzt wird der Petroläther unter Umschwenken vorsichtig auf dem Wasserbade vertrieben und das Reagensglas, nachdem die letzten Reste des Petroläthers verflüchtigt sind, noch genau 1 Minute im Wasserbade belassen, dann abgekühlt und sein Inhalt mit der Typlösung verglichen. Der gefundene Wert, bezogen auf den Typ = 100, sei **m**. Nun wird dieselbe Operation unter Verwendung von sorgfältig destilliertem 30%igem Alkohol anstatt Wasser ausgeführt und der hierbei gefundene Wert mit **n** bezeichnet. Die Differenz m—n zeigt damit die Verunreinigung des Petroläthers an und ist bei den nachfolgenden Bestimmungen von den gefundenen Werten in Abzug zu bringen.

Zur Bestimmung selbst werden 5 *ccm* des auf 30% Alkohol verdünnten Enzianbranntweins verwendet, wobei die dazu benötigte Menge des Branntweins leicht durch Division von 150 durch den Alkoholgehalt ermittelt wird, beträgt z. B. der Alkoholgehalt 45,5 Volumen %, so ist $\frac{150}{45{,}5} = 3{,}3$, d. h. 3,3 *ccm* Branntwein sind mit 1,7 *ccm* Wasser zu verdünnen. Dieselben werden mit 5 *ccm* Petroläther, genau wie vorher beschrieben, extrahiert, der Petroläther wird mit 1 *ccm* 15 n-Schwefelsäure weiter behandelt und der Rückstand colorimetriert. Von dem gefundenen Wert ist, wie gesagt, der für m—n gefundene Betrag in

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **14**, 177 (1923).

Abzug zu bringen. Die mit 72 Enzianbranntweinen vorgenommenen Versuche gaben in der Mehrzahl mit der Beurteilung auf Grund der allgemeinen Untersuchung gut übereinstimmende Werte.

v. Fellenberg hält es für wünschenswert, die Reaktion zur Sammlung von Vergleichsmaterial recht häufig anzuwenden.

W. Dehio.

Der Nachweis von Isopropylalkohol in Branntweinen, Spiritussen und Tinkturen. Jetzt, wo die technische Herstellung dieses Alkohols sehr vereinfacht und er dadurch zu einem sehr verbreiteten Handelsartikel geworden ist, muss damit gerechnet werden, denselben auch in Lebensmitteln und Bedarfsartikeln anzutreffen. G. Reif hat es sich zur Aufgabe gestellt, einen möglichst einfachen Weg zum Nachweis dieses Alkohols zu finden und seine dazu ausgearbeitete Methode in zwei Arbeiten »Der Nachweis des Isopropylalkohols in Branntweinen mittels Piperonals«[1]) und »Der Nachweis des Isopropylalkohols in Spiritussen und Tinkturen mittels Piperonals«[2]) bekanntgegeben. Seine Methode beruht darauf, dass die höheren Alkohole in Gegenwart wasserentziehender Mittel mit aromatischen Oxyaldehyden gefärbte Verbindungen geben. Von den zu diesem Zwecke angewendeten Oxyaldehyden erwiesen sich der Anisaldehyd und das Piperonal am geeignetesten, wobei wiederum bei Anwendung des ersteren, bei dem ausserdem auch die Färbungen nicht so schnell wie mit Piperonal eintraten, die vorhandenen Aldehyde, Terpene und Acetale vorher zerstört werden müssen. Der Nachweis des Isopropylalkohols mittels Piperonals gründet sich darauf, dass durch die Einwirkung der Schwefelsäure aus dem Alkohol Propylen entsteht, welches dann mit dem Piperonal eine rotgefärbte Verbindung eingeht, die allerdings auch bei Anwesenheit von Isobutylalkohol auftritt; er gestaltet sich in Branntweinen verhältnismäßig einfach, während der Nachweis in pharmaceutischen Zubereitungen, wie Spiritussen und Tinkturen, naturgemäß schon komplizierter ist.

In der Carbo medicinalis des D. A. B. 6 wurde ein geeignetes Mittel gefunden, um die den Nachweis störenden Fuselöle, die in jedem Branntwein vorhanden sind, und von denen hauptsächlich der Amylalkohol dabei in Betracht kommt, zu beseitigen. Bei den eingehenden Versuchen, die zur Aufstellung der weiter unten angegebenen Methode führten, wurde festgestellt, dass die verschiedenen höheren Alkohole sich der Kohle gegenüber auch verschieden verhalten. So werden nach dem Verdünnen mit Wasser Propyl- und Isopropylalkohol kaum von ihr zurückgehalten, Butyl- und Isobutylalkohol verloren schon einen etwas grösseren Teil, während Amyl- und Isoamylalkohol vollständig von der Kohle aufgenommen wurden, desgleichen auch ätherische Öle und der Buttersäureamylester, welch letzterer den

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 204 (1928). — [2]) Arch. der Pharm. **266**, 382 (1928).

mit Isopropylalkohol bereiteten Spiritussen als geruchverbesserndes Mittel zugesetzt wird.

Für den Nachweis in Branntweinen gibt Reif folgende Vorschrift: Aus 10 *ccm* Branntwein wird der Alkohol auf dem siedenden Wasserbade in einen in Eiswasser gestellten Messcylinder abdestilliert und zwar so lange, bis kein Destillat mehr übergeht. Vom Destillat wird 1 *ccm* mit 2 *ccm* Wasser verdünnt; von dieser Mischung werden wiederum 0,3 *ccm* in einem Reagensglase nochmals mit 2 *ccm* Wasser versetzt und dieser Mischung 0,04 *g* Carbo medicinalis D. A. B. 6 (auf einer Handwaage möglichst genau abzuwägen) zugegeben, worauf durch ein trockenes Filter von 4,5 *cm* Durchmesser filtriert wird. Das Filtrat wird in einem 100 *ccm* fassenden Rundstehkolben aufgefangen; zuerst werden 5 *ccm* einer 0,5 %igen alkoholischen Piperonallösung und dann langsam, unter Vermeidung zu starker Erhitzung, 20 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) hinzugegeben; dann wird gut durchgeschüttelt. Von dieser Mischung werden 4—5 *ccm* in ein 50 *ccm* fassendes Becherglas gegossen und 4—5 Minuten auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, worauf bei Anwesenheit von Isopropylalkohol sich die Flüssigkeit rotbraun bis rot färbt, während bei Abwesenheit desselben grünbraune bis braune Färbungen auftreten.

Werden zu der erwärmten Flüssigkeit sofort nach dem Erwärmen 30 *ccm* einer 30 %igen Essigsäure hinzugegeben, so tritt bei isopropylalkoholfreien Proben keine oder nur eine schwache Rosafärbung auf, die nach 1—2 Minuten verschwindet, während die isopropylalkoholhaltigen Proben dabei rosa bis rote, längere Zeit bestehende Färbungen geben.

Dabei ist zu beachten, dass nur die nach dem Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade auftretenden Färbungen maßgebend sind, erst später auftretende sind kein Beweis für die Anwesenheit von Isopropylalkohol.

Für den Nachweis in Spiritussen und Tinkturen werden allgemein zwei Methoden, und zwar für solche mit und ohne Fuselöl gegeben, wobei allerdings für einzelne Tinkturen ganz besondere Vorschriften ausgearbeitet worden sind.

Die allgemeine Vorschrift, die in allen Fällen, ausser bei Anwesenheit von Fuselöl, gilt, ist sonst dieselbe, wie sie oben für Branntweine angegeben ist, doch müssen bei alkoholarmen Tinkturen, wie bei Tr. Rhei aquosa, Tr. Rhei vinosa, Tr. Ferri pomati, Tr. Opii crocata und simplex entsprechend grössere Mengen in Arbeit genommen werden; es sollen 2 *ccm* des Destillates mit 3 *ccm* Wasser und hierauf mit 0,4 *g* Carbo medicinalis versetzt werden, worauf dann weiter, wie oben angegeben, verfahren wird.

Bei Verdacht auf fuselölhaltigen Alkohol wird dagegen genau wie bei Branntwein verfahren.

Bei folgenden Spiritussen und Tinkturen gibt Reif kleine Abweichungen der allgemeinen Arbeitsweise oder spezielle Hinweise an.

1. Bei Spiritus e Vino und bei Tinctura Rhei vinosa soll stets die Reaktion mit 0,3 *ccm* der überdestillierten und auf 30 Volumprozent verdünnten Flüssigkeit ausgeführt werden.

2. Bei Spiritus aethereus braucht der Äther nicht entfernt zu werden.

3. Bei Spiritus russicus, Sp. saponato-camphoratus, Sp. Saponis kalini und Sp. caeruleus müssen sowohl bei direkter, als auch bei nach der Destillation mit dem Destillat vorgenommener Prüfung die mit Wasser verdünnten 2 *ccm* der Probe vor Zugabe der Kohle mit 1—2 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (bei Verwendung von 0,3 *ccm* genügt 1 Tropfen verd. Schwefelsäure) angesäuert werden; bei Sp. saponato-camphoratus und Sp. Saponis kalini müssen bei der direkten Prüfung die durch das Ansäuern abgeschiedenen öligen Ausscheidungen durch Einstellen in Eiswasser in feste Form übergeführt und durch Filtration entfernt werden. In gleicher Weise muss bei Sp. Saponatus vorgegangen werden, dagegen ist hier das Ansäuern und die Behandlung mit Kohle bei Anwendung der Destillation nicht nötig.

4. Bei Tr. Cantharidum, welche nach dem D. A. B. 6 mit Aceton hergestellt wird, erzeugt dasselbe in kleinen Mengen eine braune, in grösseren Mengen aber eine rote Färbung. Es sollen daher vom Destillat nur 0,5 *ccm* mit 1 *ccm* Wasser verdünnt und der Mischung ohne Kohlebehandlung 2 *ccm* des Piperonalreagenses und dann die 20 *ccm* konz. Schwefelsäure zugesetzt und von dieser Mischung genau 4 *ccm* im Becherglase auf dem Wasserbade erwärmt werden. Ohne Isopropylalkohol entsteht dabei eine braungrüne Färbung, während eine rotbraune bis rote Farbe noch bei Anwesenheit von 1 % Isopropylalkohol eintritt. Der Zusatz von Essigsäure ist hier zwecklos, da Aceton diese ebenfalls rot färbt.

5. Bei Tr. Ferri chlorati aetherea soll vor der Destillation mit Natronlauge (D 1,33) deutlich alkalisch gemacht und etwa 6 Stunden stehen gelassen werden. Dann wird destilliert und von den entnommenen 2 *ccm* Destillat der Äther auf einem Uhrglase abgeblasen, worauf dann weiter wie üblich verfahren wird. Bei Anwendung von nur 0,3 *ccm* Destillat ist die Entfernung des Äthers nicht notwendig.

6. Bei Tr. Ferri pomati ist das Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, wie bei Spir. russicus usw. beschrieben, vorzunehmen.

7. Bei Tr. Jodi kann die Prüfung sowohl direkt als auch mit dem Destillat und mit oder ohne Kohlebehandlung vorgenommen werden. Ohne Kohlebehandlung und Destillation zeigt die Probe beim Erwärmen auf dem Wasserbade einen Umschlag der ursprünglich roten Farbe in

Grünbraun, welche Farbe aber bei Anwesenheit von Isopropylalkohol wieder in Rot zurückschlägt. Dieselbe Erscheinung tritt auch bei Prüfung des Destillates auf. Ist Kohlebehandlung vorhergegangen, so zeigt das Filtrat eine hellgelbe Farbe.

Um die verschiedenen Farbenumschläge zu vermeiden, kann man die Tinktur mit konzentrierter Natriumthiosulfatlösung entfärben und dann die Prüfung mit dem Destillat ohne weitere Behandlung mit Kohle vornehmen.

Ohne Kohlebehandlung und ohne Destillation liess sich der Nachweis direkt in folgenden Spiritussen ausführen: Sp. dilutus, Sp. aethereus, Sp. Aetheris nitrosi, Sp. Formicarum, Sp. Sinapis und Sp. Cochleariae. Dagegen musste mit Kohle sowohl beim direkten Nachweis als auch beim Nachweis im Destillat bei Sp. Angelicae comp., Sp. camphoratus, Sp. Juniperi, Sp. Lavendulae, Sp. Melissae comp., Sp. Menth. piperitae, Sp. russicus, Sp. saponis camphoratus, Sp. Saponis kalini und Sp. caeruleus gearbeitet werden.

Von allen Tinkturen liess sich nur in Tinktura Jodi der Nachweis ohne Destillation durchführen. Dagegen erforderten keine Kohlebehandlung die Destillate von Tr. Aloes, Tr. Aloes comp., Tr. Arnicae, Tr. Benzoes, Tr. Capsici, Tr. Catechu, Tr. Chinae, Tr. Colchici, Tr. Colocynthidis, Tr. Digitalis, Tr. Gallarum, Tr. Gentianae, Tr. Ipecacuanhae, Tr. Lobeliae, Tr. Pimpinellae, Tr. Ratanhiae, Tr. Rhei vinosa, Tr. Scillae, Tr. Strophanti, Tr. Strychni, Tr. Tormentillae, Tr. Veratri, Tr. Aconiti, Tr. Convallariae und Tr. Cantharidum.

Mit Kohle mussten jedoch die Destillate folgender Tinkture behandelt werden: Tr. Absinthii, Tr. amara, Tr. aromatica, Tr. Aurantii, Tr. Calami, Tr. Chinae comp., Tr. Cinnamomi, Tr. Ferri chlorati aetherea, Tr. Ferri pomati, Tr. Myrrhae, Tr. Opii benzoica, Tr. Opii crocata und simpl., Tr. Rhei aquosae, Tr. Valerianae, Tr. Valerianae aeth., Tr. Zingiberis, Tr. Asae foetidae, Tr. Quillaja.

Auf die in der Arbeit «Über den Nachweis des Isopropylalkohols in Spiritussen und Tinkturen» zusammengestellten ausführlichen Tabellen, in denen auch das Verhalten der verschiedenen Vergällungsmittel gegen das Piperonalreagens berücksichtigt wird, sei hier verwiesen; die zu benutzende Kohle muss unbedingt den Anforderungen des D. A. B. 6 entsprechen. W. Dehio.

Unnormaler Apfeltresterbranntwein und Apfelbranntwein „Calvados". In einem Artikel «Obsttresterbranntweine mit unnormalem Geruch und Geschmack» beschreibt Th. v. Fellenberg[1]) zwei Fälle

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **18**, 337 (1927).

von Apfeltresterbranntwein, bei denen das eine Mal der Branntwein Senföl und das andere Mal Blausäure und Benzaldehydcyanhydrin enthielt. v. Fellenberg sieht die Erklärung für das Auftreten dieser Substanzen im Tresterbranntwein darin, dass die Apfeltresterbranntweine, in denen Senföl nachgewiesen werden konnte, aus unreifem Fallobst hergestellt waren, denn als noch ein zweites Mal diese Erscheinung auftrat, liess sich feststellen, dass die Bauern in einem obstreichen Jahre angefangen hatten, unreifes Fallobst zu liefern. Der senfölhaltige Branntwein stammte auch aus dem Tresterablauf, während die Trester selbst einen noch konsumfähigen Branntwein gaben, was wohl auf die Zerstörung des Senföls durch Luftoxydation oder auf biologischem Wege zurückzuführen ist.

In dem anderen Falle, wo der Apfeltresterbranntwein ein feines Kirscharoma besass und sowohl Blausäure als auch Benzaldehydcyanhydrin in demselben nachzuweisen war, ergaben die Nachforschungen, dass infolge einer sehr geringen Obsternte die Trester mehrere Male gemahlen worden waren und dasselbe Mahlgut bis zu zwölf Malen ausgepresst wurde. Offenbar sind dabei zahlreiche Kerne zerrieben worden und haben bei der Gärung die beiden Verbindungen an den Tresterbranntwein abgegeben.

Über unnormalen Apfelbranntwein «Calvados» berichtet J. Sanarens[1]) und wirft die Frage auf, wodurch derselbe ebenso wie Rum einen unnormalen Nichtalkoholkoeffizienten zeigt. Dieser Branntwein hat ein äusserst schwaches Aroma und ebenso schwachen Geschmack; die Abnahme dieser Eigenschaften wird vom Sinken des Nichtalkoholkoeffizienten begleitet. Es ist ein ständiger Streit zwischen Käufern und Verkäufern über diesen Branntwein, der besonders aus Fabriken stammt, welche denselben mit rektifiziertem Alkohol herstellen.

Als Beispiel werden 7 Untersuchungen angeführt, bei denen bei 4 Sorten «Calvados» der Nichtalkoholkoeffizient, bezogen auf 100 Liter Alkohol, von 100° nur 168, 196, 201 und 207 betrug, während die Alkoholgehalte 68,6°, 67,5°, 68,4° und 64,6° ausmachten. Bei drei anderen untersuchten Sorten betrugen dagegen die Zahlen 224, 356 und 205 mit Alkoholgehalten von 66,8°, 62° und 67,8°.

Nur eine genaue Untersuchung und Feststellung der Art der Herstellung könnte allein die Ursache dieser wichtigen Veränderung in der Zusammensetzung dieses Branntweins geben, da derselbe sonst, ebenso wie der Rum schliesslich nur noch dem Namen nach den alten Fabrikaten entsprechen wird. Sanarens macht die Fabrikanten auf diese Erscheinung aufmerksam und verlangt die Feststellung der Ursachen derselben, um diesen Branntwein wieder in seiner früheren Güte zu erhalten. W. Dehio.

---

[1]) Ann. falsific. **21**, 21 (1928).

Die Bestimmung der in England verbotenen Teerfarbstoffe in Lebensmitteln. Die meisten Methoden zur Feststellung künstlicher Farbstoffe in Lebensmitteln beschränken sich auf den einfachen Nachweis. Nachdem zunächst von J. R. Nicholls[1]) ein Schema zur Isolierung und Bestimmung einiger Teerfarbstoffe aufgestellt worden war, haben A. R. Jamieson und C. M. Keyworth[2]) für die auch von Nicholls bearbeiteten Farbstoffe, wie Pikrinsäure, Victoriagelb, Martiusgelb, Aurantia und Aurin ein besonderes Schema zu ihrer Identifizierung festgelegt. Vor allem fanden Jamieson und Keyworth, dass diese Farbstoffe mit bestimmten Reagenzien schwerlösliche krystallinische Niederschläge geben, die unter dem Mikroskop charakteristische Krystallbildungen zeigen, wodurch ein Teil dieser Farbstoffe bestimmt werden kann; nur Victoriagelb und Aurin geben keine besonders kennzeichnenden Krystalle, weshalb für diese beiden Farbstoffe zwei besondere Reaktionen zu ihrer Feststellung angegeben werden.

Vor allem muss man sich zuerst davon überzeugen, ob der vorliegende Farbstoff sulfuriert ist oder nicht. Zu dem Zwecke wird ein Teil des (nach den Vorschriften in Allens Commercial Organic Analysis gewonnenen) Extraktes in der Wärme mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, dann mit Kalihydrat neutralisiert, wobei bei Gegenwart von Nitrofarbstoffen eine braunrote Färbung auftritt. Die Flüssigkeit wird mit Äther geschüttelt, wobei die ätherische Schicht ungefärbt bleibt. Dann wird mit Essigsäure angesäuert und wieder geschüttelt; sind Nitrofarbstoffe vorhanden, so färbt sich jetzt die ätherische Schicht, bei Gegenwart von Sulfofarbstoffen bleibt sie dagegen ungefärbt.

Folgende Arbeitsweise wird zur Bestimmung der Teerfarbstoffe empfohlen: Von dem Farbextrakt werden etwa je 1,5 *ccm* in 5 schmale Reagensgläser (0,5 × 6,0 *ccm*) gebracht. Das erste dient zur Feststellung, ob Sulfo- oder Nitrofarbstoffe vorliegen, wobei wie oben gesagt vorgegangen wird. In das zweite Glas gibt man einen Tropfen 0,25%iger Lösung von Berberinsulfat, wobei sich am Niederschlag und der Krystallbildung erkennen lässt, ob Pikrinsäure oder Martiusgelb vorliegt, auf das letztere kann auch mit Goldchlorid geprüft werden. Bildet sich auf Zusatz von Berberinsulfat kein Niederschlag oder bleibt die Farbe unverändert, so kann auf Viktoriagelb geprüft werden, indem 5 Tropfen mit 2 Tropfen konz. Salzsäure und 1 Tropfen Wijsscher Jodlösung fünf Sekunden lang erwärmt werden, worauf man ein kleines Stückchen granuliertes Zink zugibt; bei Gegenwart von Viktoriagelb entwickelt sich im Verlaufe von 12—48 Stunden eine schöne Nelkenfarbe. In das dritte Glas wird ein Tropfen 10%ige Phosphorwolframsäure gegeben; das Auftreten eines Niederschlages und Entfärbung deuten auf Aurantia hin, was durch die Reaktion mit 10%iger Silicowolframsäure bestätigt werden kann. Die vierte Röhre dient zur Reaktion auf Aurin, während die fünfte zu einer Kontrollreaktion benutzt werden

[1]) Analyst **52**, 585 (1927). — [2]) Analyst **53**, 418 (1928).

kann. Da der Extrakt aus den Lebensmitteln ammoniakalisch ist, so ist er bei Gegenwart von Aurin rot gefärbt. Auf 5 Tropfen (0,2 *ccm*) dieser Lösung werden 2 Tropfen einer 5 %igen Chromalaunlösung zugefügt und diese Lösung mit Äther behandelt, welcher sich gelb färbt. Ein Teil des Äthers wird mit einer Pipette abgehoben und auf einen Objektträger gebracht; ist Aurin zugegen, so bildet sich beim Verdunsten ein nelkenfarbiger Kreis. Diese Reaktion ist beweisend für Aurin, ebenso wie der Farbwechsel der Lösung (gelb in saurer, rot in alkalischer Lösung).

Die erhaltenen Niederschläge zeigen, wie gesagt, unter dem Mikroskop für die einzelnen Farbstoffe charakteristische Krystalle; der Arbeit ist eine Tafel mit Mikrophotogrammen beigefügt, auf die hier verwiesen sei, ebenso wie auf die Tabelle über das Verhalten der einzelnen Farbstoffe gegenüber verschiedenen Reagenzien.

Die basischen Farbstoffe geben Niederschläge mit charakteristischen Färbungen noch in Verdünnungen von 1 : 10000, doch sind die meisten Niederschläge amorph. W. Dehio.

Saccharosebestimmung mit alkalischer Jodlösung. Die zur Bestimmung von Glucose angewendete Methode von Fr. Auerbach und Emma Bodländer[1]), die von den genannten Autoren sowohl zur Bestimmung reiner Glucose als auch zur Bestimmung der durch Inversion von Saccharose entstehenden Glucose angewendet worden ist, hat G. Borries[2]) noch eingehend und besonders auf ihre Eignung zur Bestimmung der Saccharose nachgeprüft. Dabei ergab sich, dass sich auch bei genauester Einhaltung der vorgeschriebenen Arbeitsweise ein, wenn auch nur geringer Mehrbefund an Saccharose nicht vermeiden lässt. Borries führte seine Versuche sowohl mit reiner Glucose, als auch mit reiner Fructose und mit Mischungen beider Zucker durch, wobei dieselben sowohl direkt, als auch nach einer vorhergegangenen Behandlung mit Salzsäure, wie sie zur Inversion der Saccharose angewendet wird, bestimmt wurden. Ebenso wurden Parallelversuche mit Saccharose vor und nach der Inversion durchgeführt. Die in ausführlichen Tabellen zusammengestellten Resultate ergaben, dass die Methode für die Saccharosebestimmung durchaus geeignet ist; obwohl durch die Fructose ein geringer Mehrgehalt an Glucose und damit auch an Saccharose vorgetäuscht wird, lässt sich dieser Fehler leicht korrigieren, wenn man nach Abzug des Jodverbrauchs für den Leerversuch von der gefundenen Menge Glucose oder Saccharose oder von der verbrauchten Menge Jodlösung 1,6 % in Abzug bringt. Auerbach und Borries haben schon früher[3]) bei der Bestimmung der Lactose in Gegenwart von Saccharose nach der genannten Methode festgestellt, dass grössere Mengen Saccharose etwas Jod verbrauchten, und zwar um so mehr, je höher der Jodüberschuss ist. Daher ist es ratsam, zuerst mit einer geringen Menge,

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **75**, 309 (1928). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 405 (1928). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **75**, 309 (1928).

etwa 5—10 *ccm* der Lösung, die mit Wasser auf 25 *ccm* gebracht werden, den annähernden Saccharosegehalt zu ermitteln, der am besten nicht mehr als 100—150 *mg* betragen soll, wobei der Jodüberschuss die Menge von 10 *ccm* nicht erheblich überschreiten darf. Nun lässt sich berechnen, welche Mengen der Lösung zur Untersuchung gelangen können, und wieviel *ccm* 0,1 n-Jodlösung für die Bestimmung des Jodverbrauchs vor und nach der Inversion zuzugeben sind, damit die Jodlösung in dem erforderlichen Überschuss vorhanden ist.

Liegen Lösungen vor, die ausser der durch die Inversion der Saccharose entstehenden Fructose selbst noch Fructose enthalten, so lässt sich diese, vorausgesetzt, dass ausser Glucose keine weiteren reduzierenden Stoffe vorhanden sind, aus dem Unterschied des gravimetrisch mit Fehlingscher Lösung nach Meißl bestimmten Invertzuckers und der nach dem jodalkalischen Verfahren gefundenen und korrigierten Glucosemenge bestimmen.

Auch den Einfluss der Temperatur auf die Bestimmung der Saccharose hat Borries untersucht; er fand 20° als die für die Ausführung der Bestimmung geeigneteste Temperatur, während bei höheren Temperaturen, und zwar besonders solchen zwischen 22 und 24°, ein erheblich grösserer Mehrbefund an Saccharose festgestellt werden konnte.

Zum Schluss führt Borries noch drei Bestimmungen an, und zwar die Bestimmung der Saccharose in Abwesenheit und bei Gegenwart von Invertzucker und die Bestimmung von Saccharose in Kunsthonig; durch die genaue Anführung der bei diesen Bestimmungen zugesetzten und gefundenen Mengen, sowie des Jodverbrauchs beweist Borries die Anwendungsmöglichkeit und Genauigkeit der Methode. W. Dehio.

Über Trennung und Bestimmung von Ortho- und Pyrophosphorsäure.

Von

W. Stollenwerk und **A. Bäurle.**

Versuchs- u. Forschungsanstalt der Landwirtschaftskammer der Rheinprovinz [1].

[Eingegangen am 22. November 1928.]

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, einerseits eine quantitative Bestimmung der Ortho- und Pyrophosphorsäure nebeneinander zu finden, andrerseits eine Sichtung der in der Literatur vorhandenen Angaben über pyrophosphorsaure Salze der Metalle der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems, sowie des Aluminiums und des Bleis vorzunehmen.

Als Ausgangsmaterial wurden Di- und Tetranatriumpyrophosphat benutzt. Sie wurden durch Erhitzen des primären, bezw. sekundären Natriumorthophosphats hergestellt. Zur Reindarstellung wurden die so erhaltenen Produkte in Wasser gelöst; die Lösungen wurden filtriert und bis zur Abscheidung der Salze im Vakuum eingedampft. Die Salze wurden bei 105^0 getrocknet.

Auf eine Eigenschaft der Pyrophosphate, die auch bei anderen phosphorsauren Salzen zu finden ist[2]), soll hier hingewiesen werden, auf das Vorhandensein isomerer Formen. Die Löslichkeit in Wasser ändert sich mit der Dauer der Erhitzung der wasserfreien Salze und in Berührung mit einer das Salz selbst nicht lösenden Flüssigkeit. Die Strukturänderung zeigt die pyknometrische Messung des spez. Gewichts. Als Pyknometerflüssigkeit wurde Xylol gewählt. Im Verlauf von 6 Monaten ergab sich bei zwei verschiedenen Präparaten, deren Herstellungszeit ein Jahr auseinander lag, folgende Änderung des spez. Gewichts.

[1]) Die Arbeit wurde zum grössten Teil im Pflanzenernährungsinstitut der landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim angefertigt. Vorläufige Mitteilung siehe W. Stollenwerk, Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 769 (1927).

[2]) W. Stollenwerk, Löslichkeit des Monocalciumphosphats, Ztschrft. f. anorg. Chem. **156**, 37 (1926).

Tabelle 1.
Änderung des spezifischen Gewichtes von Dinatriumpyrophosphat.

Dauer der Berührung mit Xylol in Stunden, bezw. Tagen	Spezifisches Gewicht	
	Präparat I	Präparat II
sofort	2,3287	2,3299
1/4 Stunde	2,3291	—
2 Tage	2,4897	2,495
6 „	2,5006	2,5025
120 „	2,5510	—
180 „	2,5626	2,5915

Wie weit die Änderung der Löslichkeit durch längeres Erhitzen mit einer Änderung des spezifischen Gewichtes parallel verläuft, wurde nicht untersucht, da dies ausserhalb des Rahmens der eigentlichen Untersuchung lag. Doch soll wenigstens auf folgendes hingewiesen werden: beim Eindampfen einer Pyrophosphatlösung wird die Löslichkeit erhöht, da das Pyrophosphat nur allmählich nach starker Konzentration auskrystallisiert. Nach der Krystallisation sind in 100 *ccm* Lösung noch 148,4 *g* $Na_2H_2P_2O_7$ enthalten. Man sollte daraus schliessen können, dass durch Unterkühlen sauren Natriumpyrophosphats leicht lösliches Salz gewonnen werden kann, ebenso wie man durch langes Erhitzen schwerlösliches erhält.

Kritische Untersuchung der in der Literatur beschriebenen Reaktionen der Pyrophosphorsäure auf quantitatives Verhalten.

A. Reaktionen der Silbersalze.

Da in der qualitativen Analyse im Verhalten der Silbersalze der Ortho- und Pyrophosphorsäure ein Weg vorhanden ist, die eine Säure nachzuweisen, so lag es nahe, zunächst die Silbersalze auf ihre Löslichkeit in verschiedenen Medien zu untersuchen. Weil nämlich bis zu einem gewissen Grad noch geringe Mengen Pyrophosphat neben Orthophosphat nachweisbar sind, war anzunehmen, dass die Reaktion mit Silbersalzen zu einem Resultat hinführen werde.

Nach F. Stromeyer[1]) ist $Ag_4P_2O_7$ in Essigsäure unlöslich; ferner geben Th. Fleitmann und W. Henneberg[2]) an, dass diese Ver-

[1]) Gmelin-Krauts, Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Aufl., V, II, S. 130 (1914).

[2]) Ann. der Chem. **65**, 304 (1848).

bindung im Überschuss von Pyrophosphat unlöslich sei. M. Stange[1]) behauptet, dass die Silbersalze beim Fällen keine einheitliche Verbindung geben, vielmehr die Konzentration der Lösung ausschlaggebenden Einfluss auf die Zusammensetzung habe. Und schliesslich gibt A. Schwarzenberg[2]) an, die Fällung mit Silbernitrat verlaufe quantitativ. Dagegen ist Silberorthophosphat in Essigsäure löslich, so dass bei Zutreffen der beiden Löslichkeitsangaben eine Trennung der beiden Säuren möglich sein musste.

Soll quantitative Fällung erreicht werden, so muss vor allem auf neutrale Lösung hingearbeitet werden, oder nach Gmelin-Krauts Angabe auf essigsaure. Daher wurde der Einfachheit wegen zunächst eine Dipyrophosphatlösung benutzt. Zu ihr wurden verschiedene Mengen Natriumacetat gegeben; als Mindestmenge diejenige, die zum Ersatz der freien Wasserstoff-Ionen notwendig war, der schematischen Gleichung entsprechend:

$$Na_2H_2P_2O_7 + 2\ CH_3COO\,Na = Na_4P_2O_7 + 2\ CH_3COOH.$$

Das Ergebnis der Untersuchung war, dass die Fällung auch bei überschüssigem Acetat unvollständig war und teilweise Orthophosphat entstand.

Tabelle 2.

Zusammensetzung des Silberpyrophosphats.

Angewandte Menge		Gefundene Menge im Niederschlag		Molverhältnis
Ag	P_2O_5	Ag	P_2O_5	$Ag_2O : P_2O_5$
g	*g*	*g*	*g*	
0,5445	0,3468	0,2504	0,0890	1,9 : 1
„	„	0,2933	0,0967	1,99 : 1
„	„	0,5226	0,1603	2,1 : 1
„	„	0,4753	0,1486	2,1 : 1
„	„	0,4736	0,1458	2,15 : 1

Um einen Überblick über den Verlauf der Reaktion zu haben, wurden von verschiedenen Lösungen sowohl die Niederschläge als auch das Filtrat analysiert. Dabei zeigte sich, dass die Vermutung, bei Vorliegen des sauren Salzes verlaufe die Reaktion nach der Gleichung:

$$Na_2H_2P_2O_7 + 2\ AgNO_3 = Ag_2H_2P_2O_7 + 2\ NaNO_3.$$

nicht bestätigt wurde. Denn sämtliche Niederschläge von Silberpyrophosphat enthielten Silberoxyd und Phosphorpentoxyd nicht im Molekular-

[1]) Dissertation, Rostock 1896.

[2]) Ann. der Chem. **65**, 133 (1848).

verhältnis $1Ag_2O : 1P_2O_5$. Die erhaltenen Werte schwankten zwischen 1,9 : 1 bis 2,1 : 1. Der Grund für diese Schwankungen lag in der Schwierigkeit, den abfiltrierten Niederschlag rein auszuwaschen. Doch zeigen sämtliche Zahlen (s. Tab. 2), dass die Annahme der quaternären Verbindung Bestätigung fand.

Nach diesem Befunde verläuft die Umsetzung nach der Gleichung:

$$Na_2H_2P_2O_7 + 4\ AgNO_3 = Ag_4P_2O_7 + 2\ NaNO_3 + 2HNO_3.$$

Um das Freiwerden von Salpetersäure zu verhindern, wurde bei den folgenden Versuchen zur Lösung noch Natriumacetat hinzugegeben, so dass freie Essigsäure entstehen musste. Die Analysen wurden gleichzeitig auf verschieden konzentrierte Lösungen ausgedehnt, um so die Löslichkeitsverhältnisse festzulegen. Zum Vergleich wurden auch Lösungen ohne Acetat untersucht. Die nachstehende Tabelle 3 gibt die Ergebnisse wieder. Aus der Gegenüberstellung ersieht man, dass Gegenwart von Essigsäure die Fällung begünstigt; es wird 2—3 mal mehr als bei der salpetersauren Lösung zur Fällung gebracht. Zu bemerken ist nur, dass die beiden Kurven in Abb. 7 nach links als absteigende Äste fortgesetzt zu denken sind bis zu einem geringsten Wert, welcher nicht festgestellt wurde, da sich ergab, dass immer Silberpyrophosphat durch Essigsäure gelöst wird, die Literaturangaben also nicht stimmen.

Tabelle 3.

Löslichkeit des Silberpyrophosphats in CH_3COOH.
Angewandt: 0,3468 *g* P_2O_5, 0,47 *g* CH_3COONa, 0,5445 *g* $AgNO_3$.

Gesamtlösung in *ccm*	Bei CH_3COONa-Gegenwart blieben in Lösung % P_2O_5	Bei Abwesenheit von CH_3COONa blieben in Lösung % P_2O_5
100	36,8	73,9
125	37,6	74,2
150	36,8	74,3
175	34,8	—
200	37,8	73,6
250	39,5	72 6
500	46,1	77,0
750	50,6	—
1000	52,8	85,8

Ferner zeigen die beiden Löslichkeitskurven ein Minimum der Löslichkeit. Abgesehen davon, dass bei Gegenwart von Natriumacetat Pyro- in Orthophosphat umgewandelt werden kann, darf wohl in dem Fallen und späteren Anstieg der Löslichkeit ein weiterer Beweis für isomere Formen der pyrophosphorsauren Salze gesehen werden. Auffallend ist, dass sowohl mit wie ohne Acetat diese Umwandlung bei fast der gleichen Konzentration einzusetzen beginnt. Nach Erreichung der niedrigsten Löslichkeit steigt sie in salpetersaurer Lösung proportional der Verdünnung, in essigsaurer dagegen in geringerem Maße, so dass man in diesem Falle eine sekundäre Reaktion, nämlich die Bildung des Orthophosphats annehmen muss.

In Ergänzung des Resultates der besseren Fällung bei Gegenwart von CH_3COONa wurden verschiedene Mengen dieses Salzes bei gleicher Gesamtkonzentration an Phosphorsäure vor der Fällung zugesetzt. Aus den in der Tabelle 4 zusammengestellten Versuchsdaten ergibt sich wieder eine Zahlenreihe, die ebenfalls eine Kurve mit einem Knick darstellt, aber einem Maximum der Löslichkeit entspricht.

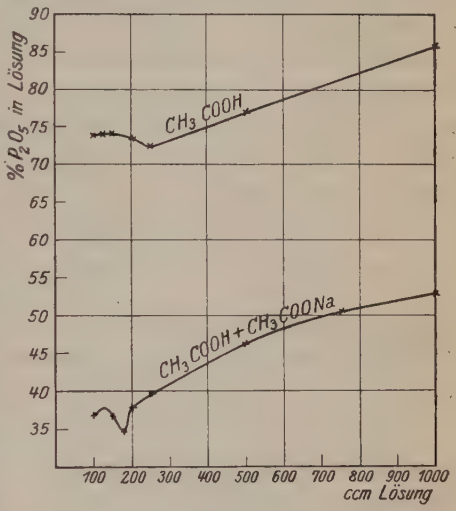


Abb. 7.

Tabelle 4.

Löslichkeit des Silberpyrophosphats bei verschiedener Konzentration des CH_3COONa.

Angewandt: 0,3468 *g* P_2O_5, 0,5445 *g* Ag in 125 *ccm* Lösung.

Angewandte Menge CH_3COONa *g*	Nicht gefällte P_2O_5 in Prozenten der angewandten Menge %
0,47	37,6
1,88	45,5
2,35	30,9
2,82	30,9
4,23	30,7

Die Löslichkeit fällt jedoch nicht unter eine Grenze von 30,7 bis 30,9 %; die quantitative Fällung ist also auf diese Weise nicht zu erreichen.

In allen Fällen erhält man, wie die Analyse des Niederschlags ergab und der theoretischen Gleichung (S. 84) entspricht, das quaternäre Silbersalz. Das Molverhältnis von $Ag_2O : P_2O_5$ war in allen Fällen (2,0 bis 2,05) : 1. Die Schwankung des Wertes 2,0 bis 2,05 entsprang den gleichen schon geschilderten Ursachen der schwierigen Reinigung des filtrierten Niederschlags.

Da nach allen vorher mitgeteilten Versuchen die Zusammensetzung der erhaltenen Niederschläge das Tetrasilbersalz als wahrscheinlich hinstellte, war noch festzustellen, ob durch überschüssiges Silbernitrat vollständige Fällung zu erreichen war. Hinzugegeben wurden ausserdem 2,35 *g* Natriumacetat, weil bei dieser Menge die beste Fällung erhalten worden war (s. Tab. 4). Die Versuche wurden mit 2 verschiedenen Phosphatlösungen angestellt.

Tabelle 5.

Einwirkung von überschüssigem $AgNO_3$ auf die Fällung des $Ag_4P_2O_7$.

Angewandte Menge P_2O_5/100 *ccm* *g*	In Lösung befindlich *g* P_2O_5	Gefällte *g* P_2O_5	Gefällte *g* Ag	Molverhältnis $Ag_2O : P_2O_5$	Gefällte P_2O_5 %
0,2768	0,055	0,2201	0,7430	2,55 : 1	79
0,2768	0,055	0,2281	0,7403	2,4 : 1	82,2
0,1464	0,0517	0,0943	0,3297	2,35 : 1	64
0,1464	0,0517	0,0957	0,3487	—	65,2
0,1464	0,0517	0,1218	0,4797	2,59 : 1	75

Der Niederschlag war, äusserlich betrachtet, nicht rein weiss, er ging vielmehr langsam in eine gelbliche Farbe über. Auch Zugabe des Acetats nach der Fällung des Silbersalzes rief diese Färbung hervor, während die Gegenwart der freien Salpetersäure äusserlich keinen Farbwechsel, d. h. keine Umwandlung der Pyro- in Orthophosphorsäure erkennen liess.

Dass die Gelbfärbung durch Bildung von Orthophosphat entstanden war, zeigen Untersuchungen des gelben Niederschlags.

Fasst man die so erhaltenen Ergebnisse zusammen, so folgt:

1. Eine quantitative Trennung von Ortho- und Pyrophosphorsäure auf Grund der Unlöslichkeit des Silbersalzes der letzteren in Essigsäure ist nicht möglich, da die Angaben Stromeyers nicht bestätigt werden konnten.

2. Die Angaben von J. Cavalier[1]), dass $Ag_2H_2P_2O_7$ in kaltem Wasser sich in das Tetrasalz und freie Pyrophosphorsäure zersetzt, wurde insofern bestätigt, als durch Silbernitrat immer ein Salz mit dem Molverhältnis $Ag_2O : P_2O_5$ ungefähr gleich 2 : 1 anfiel.

3. Durch Salpetersäure wird das Silberpyrophosphat garnicht oder nur langsam zu Orthophosphat umgesetzt, wohl aber bei Zugabe geringster Mengen Acetats. Der Grund wird darin liegen, dass aus überschüssigem $AgNO_3$ durch NaOH Silberoxyd gefällt wird, welches mit dem Pyrosalz eine Additionsverbindung, nämlich Orthophosphat, eingeht. Die Umsetzungen verlaufen schematisch nach folgenden Gleichungen:

$$Na_2H_2P_2O_7 + 4\ AgNO_3 = Ag_4P_2O_7 + 2\ NaNO_3 + 2\ HNO_3$$
$$CH_3COONa + HNO_3 = NaNO_3 + CH_3COOH$$
$$CH_3COONa + H_2O = NaOH + CH_3COOH \text{ (Hydrolyse)}$$
$$2\ AgNO_3 + 2\ NaOH = Ag_2O + 2\ NaNO_3 + H_2O$$
$$Ag_4P_2O_7 + Ag_2O = 2\ Ag_3PO_4$$

4. Eine titrimetrische Bestimmung der freigewordenen Salpetersäure, bezw. Essigsäure kann wegen der grossen Löslichkeit des Silbersalzes nicht erfolgen.

B. Kupferverbindungen der Pyrophosphorsäure.

Mit Silber steht Kupfer in der gleichen Gruppe des periodischen Systems, weshalb auch die Verbindungen des Kupfers mit Phosphorsäure, bezw. Pyrophosphorsäure zur Untersuchung herangezogen wurden. Über eine Verbindung von einwertigem Kupfer mit Phosphorsäure, Cu_3PO_4, findet man in der Literatur keine Angaben. Dies ist um so auffälliger, als gerade die Cuprosalze im allgemeinen in Wasser schwer löslich sind. Wohl findet man Doppelverbindungen des Cuprophosphats, über deren Löslichkeitsverhältnisse allerdings keine Untersuchungen angestellt worden sind. Als Beispiel sei hier ein Doppelsalz mit Thioharnstoff erwähnt, welches A. Rosenheim und W. Loewenstamm[2]) durch Absättigung einer wässerigen Lösung von Thioharnstoff mit Cuprophosphat in Form weisser Nadeln erhielten: Cu_2HPO_4, $6\,CSN_2H_4$.

[1]) Compt. rend. **139**, 284 (1904).
[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **34**, 67 (1903).

Da bei den sämtlichen späteren Untersuchungen mit Alkaliphosphaten gearbeitet wurde, interessieren vor allem die hier möglichen Doppelverbindungen. Beschrieben sind als Kaliumverbindungen mit Orthophosphorsäure nur solche, welche mittels Zusammenschmelzens der Komponenten erhalten wurden. Z. B. aus K_2HPO_4 oder $K_4P_2O_7$ mit CuO[1]) wird $KCuPO_4$ erhalten, wobei von einer quantitativ verlaufenden Umsetzung nicht gesprochen werden kann, weil das Kaliumsalz im Überschuss vorhanden sein muss. Die gleiche Verbindung soll auch aus der Schmelze von K_2SO_4 mit $Cu_3(PO_4)_2$ oder $Cu_4P_2O_7$ erhalten werden[2]). Die letzten Reaktionen brauchten nicht weiter verfolgt zu werden, weil sowohl aus Ortho- wie aus Pyrophosphaten das gleiche Produkt erhalten wird. Auch zur indirekten Analyse kam diese Verbindung aus dem gleichen Grunde nicht in Frage, zumal bei der Schmelze leicht eine Zersetzung eintreten kann.

Als Natriumdoppelsalz wird von E. Péchard[3]) eine Verbindung des Cuprophosphats beschrieben, die er aus Cuprisulfatlösung mit saurem Natriumphosphat unter gleichzeitiger Reduktion durch Hydroxylamin erhalten hat. Über Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnisse gibt er nichts an. Die durch Zusammenschmelzen erhaltenen Natriumverbindungen kamen aus ähnlichen Gründen, wie sie bei den Kaliumsalzen angegeben wurden, zur weiteren Untersuchung nicht in Frage. Eine Natriumkupferpyrophosphat-Verbindung wird von M. Stange[4]) angegeben: $Na_2CuP_2O_7$, die als solche in Wasser unlöslich ist, jedoch nicht quantitativ die Pyrophosphorsäure ausfällt. Das gleiche ist bei den von C. N. Pahl[5]), Fleitmann und Henneberg[6]) und J. Persoz[7]) durch Fällung erhaltenen Verbindungen der Fall. Bemerkenswert ist, dass Fleitmann und Henneberg die Natriumkupferpyrophosphate mit 7 Mol Wasser als weisse, mit 12 Mol Wasser als grüne Substanz bezeichnen.

Entstehen nach diesen Angaben leicht zusammengesetzte Verbindungen, so darf hieraus geschlossen werden, dass wegen des nicht quantitativen Verlaufs aller beschriebenen Fällungsreaktionen auch keine

---

[1]) L. Ouvrard, Compt. rend. **111**, 179 (1890).
[2]) H. Grandeau, Ann. Chim. [6] **8**, 219 (1886).
[3]) Compt. rend. **136**, 506 (1903).
[4]) Dissertation, Rostock 1896.
[5]) Oefvers. af K. Vetensk. Akad. Förh. 1873, 7, 40.
[6]) Ann. der Chem. **65**, 387 (1848).
[7]) Ann. der Chem. **65**, 163 (1848).

quantitative Fällung der reinen Kupferortho- und -pyrophosphate möglich ist, obgleich die reinen Verbindungen in Wasser unlöslich sein sollen[1]). Dass diese Ansicht richtig war und dass aber auch die Kupferphosphate in Wasser erheblich löslich waren, zeigen die nachstehenden Untersuchungen.

Tabelle 6.

Zusammensetzung der Kupferpyrophosphatniederschläge bei Gegenwart von Natriumacetat.

Angewandte Menge			Zusammensetzung des Niederschlags			Verhältnis der Mol	Gefällte
P_2O_5	CuO	CH_3COONa	P_2O_5	CuO	Na_2O berechnet	CuO : P_2O_5	P_2O_5
g	g	g	g	g	g		%
0,2768	0,3820	2,35	0,1168	0,3022	0,0194	2,90	42
„	0,3040	„	0,2410	0,2822	0,0046	2,11	87
„	0,7570	„	0,2282	0,3440	0,0095	2,70	82,5
„	0,7570	„	0,2468	0,4750	0,0099	3,45	89,1

Hieraus ergibt sich dreierlei: 1. Ist Kupfer höchstens in der Menge vorhanden, die theoretisch zur Bildung des $Cu_2P_2O_7$ nötig ist, so bildet sich diese Verbindung, ohne aber quantitativ auszufallen.

2. Jeder Überschuss von Kupfer bedingt eine weitgehende Umwandlung von Pyro- in Orthophosphat, und strebt bei sehr grossem Überschuss und längerer Einwirkung dem Tri-Kupferphosphat $Cu_3(PO_4)_2$ zu.

3. Die Kupferfällung verläuft nicht quantitativ. Daraus kann gefolgert werden, dass die Umsetzungen, wie sie für die Silberreaktionen schematisch angegeben wurden, auch für die des Kupfers Geltung haben:

$$2\,CuSO_4 + Na_2H_2P_2O_7 + 2\,CH_3COONa = Cu_2P_2O_7 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,CH_3COOH$$

$$CH_3COONa + H_2O = CH_3COOH + NaOH$$

$$CuSO_4 + 2\,NaOH = CuO + H_2O + Na_2SO_4$$

$$Cu_2P_2O_7 + CuO = Cu_3(PO_4)_2.$$

Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen der Silber- und Kupferverbindungen und den Literaturangaben auf die chemische Kinetik der untersuchten Reaktionen.

Betrachtet man die Gesamtelemente der ersten Gruppen des periodischen Systems auf ihr Verhalten zur Phosphorsäure, so sehen wir, dass die Hauptgruppe wasserlösliche Verbindungen eingeht. In der

[1]) H. Debray, Ann. Chim. [3] **61**, 439 (1861).

Nebengruppe ist es nur das Natrium, welches eine in Wasser lösliche Verbindung bildet. Bei Kupfer, Silber und Gold treten andere Verhältnisse auf, die damit zusammenhängen, dass der basische Charakter mit steigendem Atomgewicht schwindet und dafür der saure ansteigt. Je grösser der Basencharakter ist, um so stärker ist die Salzbildung; bei Kupfer haben wir eine stärkere Ausfällung als bei Silber, dort bis zu 89 %, hier 82 %, und Gold gibt überhaupt keine Fällungsreaktion. Der hier schon ausgesprochene Säurecharakter wird durch eine andere Erscheinung unterstrichen.

Durch einen Überschuss von Kupfer- oder Silberverbindungen wird eine grössere Menge Phosphorsäure gebunden. Umgekehrt dagegen löst überschüssige Phosphatlösung den Kupfer- oder Silberniederschlag wieder auf. Und zwar ist die Löslichkeit beim Kupfer geringer als beim Silber, während Gold vollkommen in Lösung bleibt.

Dass eine Umsetzung stattfindet, auch wenn überschüssige Phosphatlösung zur Verfügung steht, geht erstens daraus hervor, dass leicht Doppelsalze entstehen, und zweitens aus der Bildung von Komplexsalzen, wie aus den Goldphosphatlösungen einerseits, aus den Eisenphosphatlösungen andererseits zu ersehen ist. Die erstere Lösung verliert nämlich die goldgelbe Farbe beim Erhitzen in Gegenwart von Pyrophosphaten, die letztere bindet Eisen derart, dass kein Eisen-Ion mehr nachweisbar ist. Eisen lässt sich nicht mehr durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon ausfällen, wie schon Persoz[1]) gefunden hat.

Wenn somit der quantitative Verlauf der Fällungsreaktionen durch den basischen Charakter der Metalle beeinflusst wird, so findet eine weitere Reaktionsbeeinflussung durch das eingangs geschilderte Vorkommen isomerer Formen der Salze statt.

J. H. Gladstone[2]) erhielt nämlich aus Kupferpyrophosphatlösungen zweierlei Verbindungen, die sich nicht in ihrer Zusammensetzung unterschieden, sondern in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel. Während die in der Kälte erhaltene Verbindung sich in Säuren und überschüssiger Pyrophosphatlösung leicht wieder lösten, fehlte diese Eigenschaft bei dem nach längerem Erhitzen aus Kupferpyrophosphatlösungen erhaltenen Verbindungen. Gladstone sieht diese verschiedenen Verbindungen als allotrope Formen an.

[1]) a. a. O.

[2]) Journ. of Chem. Soc. (London) [2] 5, 435 (1867).

C. Verbindungen der Erdalkalimetalle Barium, Calcium und Strontium mit Ortho- und Pyrophosphorsäure.

Die Metalle der Erdalkaligruppe bilden starke Basen, weshalb sie auch mit schwachen Säuren in Alkalien schwer lösliche Niederschläge geben. So sind die Erdalkaliortho- und -pyrophosphate alle in Ammoniak und in Ortho-, bezw. Pyrophosphatlösungen, d. h. im Überschuss der fällenden Substanz schwer löslich. Dass von Unlöslichkeit nicht gesprochen werden kann, geht schon aus der Tatsache hervor, dass von allen Salzen schon in der älteren Literatur[1]) eine geringe Löslichkeit in Wasser angegeben ist. Auffallend ist jedoch, dass ihre Unlöslichkeit in Essigsäure hervorgehoben wird. Entsprechend den bei den Silber- und Kupferverbindungen festgestellten Tatsachen war anzunehmen, dass auch bei den Erdalkalisalzen die Angaben nicht richtig sein würden, wie es auch die angestellten Untersuchungen ergaben (s. Tab. 7, S. 92). Wenn nun dennoch versucht wurde, mittels alkalischer Fällung eine quantitative Fällung der Ortho- und Pyrosäure zu erzielen, so geschah dies, um von einer indirekten Bestimmung Gebrauch zu machen.

Es sollte 1. die Gesamtphosphorsäure P z. B. in einem Gemisch von NaH_2PO_4 und $Na_2H_2P_2O_7$ bestimmt werden,

2. die Summe $(Erd)_3(PO_4)_2 + (Erd)_2P_2O_7$ gewogen werden (wo Erd = Ca, Ba oder Sr ist) und

3. die Gesamtmenge Erdalkalioxyd ermittelt werden = E.

Dann ergibt sich für ein Gemisch von x Teilen $Ca_3(PO_4)_2$ und y Teilen $Ca_2P_2O_7$:

$$x + y = S$$

$$\frac{168\ x}{310} + \frac{112\ y}{254} = E$$

$$\frac{142\ x}{310} + \frac{142\ y}{254} = P$$

Hier liegen 3 Gleichungen mit nur 2 Unbekannten vor; diese können nur dann gleichzeitig richtig sein, wenn eine aus den beiden anderen abgeleitet werden kann, oder wenn die 3. nur unter bestimmten Bedingungen zutrifft.

Nun lässt sich die erste Gleichung als Summe der zweiten und dritten ableiten. Es müssen reines Calciumortho- und Pyrophosphat aus-

[1]) A. Schwarzenberg, Ann. der Chem. **65**, 133 (1848).

gefällt werden. Man hat also durch die Verbindung von irgend 2 dieser Gleichungen die Möglichkeit einer Kontrolle.

Nach den Angaben Schwarzenbergs[1]) soll die Barium-, Calcium- und Strontiumverbindung der Pyrophosphorsäure $Ba_2P_2O_7$, $Ca_2P_2O_7$ und $Sr_2P_2O_7$ sein, wenn die Tetranatrium- oder die Dinatriumpyrophosphatlösung (letztere in Gegenwart von Natriumacetat) gefällt werden. Hiernach war anzunehmen, dass die erhaltenen Niederschläge sich gut rein gewinnen lassen mussten. Dieser Annahme widerspricht nur eine Angabe H. Struves[2]) sowie eine von J. F. H. Ludwig[3]). Ersterer gibt an, die Niederschläge der Pyrophosphate seien schwer auswaschbar, letzterer Autor findet die Verbindungen der Orthophosphorsäure in ihrer Zusammensetzung nicht einheitlich. Ausserdem reisse die Verbindung bei Fällung mit $BaCl_2$ Chlor mit, welches nicht auswaschbar sei.

Inwieweit diese Angaben bestätigt werden, zeigen die in den nachstehenden Tabellen 7 und 8 zusammengestellten Untersuchungen.

Tabelle 7.

Verlauf der Fällung von Ortho- und Pyrophosphorsäure durch Erdalkalimetalle.

Fällungsmittel	Fällungsbedingung	Orthophosphorsäure	Pyrophosphorsäure
$BaCl_2$ oder $CaCl_2$	in der Hitze	nicht quantitativ	nicht quantitativ
„	in der Hitze + CH_3COONa	quantitativ	„ „
„	in der Hitze + C_2H_5OH	„	„ „
„	in der Kälte + NH_4OH nach 12 Std.	nicht quantitativ	quantitativ
„	+ $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, oder NaOH, mit oder ohne C_2H_5OH	quantitativ	„

[1]) a. a. O.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **79**, 349 (1860).

[3]) Arch. der Pharm. [2] **56**, 265 (1847).

Tabelle 8.

Zusammensetzung der Erdalkaliniederschläge, gefällt mit $BaCl_2 + NaOH$.

	Zusammensetzung in *g*				Molverhältnis Gesamt-BaO : P_2O_5	Mol BaO an P_2O_5 gebunden: Mol P_2O_5
	BaO	Cl	P_2O_5	CO_2		
1. Pyrophosphate:						
a) $Na_2H_2P_2O_7$	0,2368	0,0067	0,1013	0,0106	2,17 : 1	2 : 1
„ in CO_2-freier Luft . . .	0,2361	0,0102	0,1013	0,0	2,16 : 1	2 : 1
b) $Na_4P_2O_7$	0,4865	0,0121	0,1936	0,0700	2,31 : 1	2 : 1
„ in CO_2-freier Luft	0,4508	0,0070	0,1936	0,0	2,07 : 1	2 : 1
2. Orthophosphate:						
a) KH_2PO_4 ohne NaOH	0,4930	0,0291	0,1369	0,0548	3,33 : 1	1,6 : 1
„ + NaOH .	0,8107	0,0290	0,1646	0,0620	4,55 : 1	3,01 : 1
b) K_2HPO_4 + NaOH . KH_2PO_4 in CO_2-freier Luft . . .	0,4579	0,0241	0,1239	0,0012	3,43 : 1	2,99 : 1
	0,4450	0,0200	0,1239	0,0	3,35 : 1	3,0 : 1

Aus der letzten Spalte der vorstehenden Tabelle 8 geht hervor, dass bei sämtlichen Fällungen ausser der 5. die Phosphorsäure sämtlichen Wasserstoff der jeweiligen Säure mit Barium austauscht. Nur bei der Fällung in Abwesenheit von Lauge bildet sich ein Gemisch von verschiedenen Phosphaten, und zwar Bariummono- und -biphosphat, wobei die Löslichkeit eines Teiles des Bariumbiphosphates infolge des überschüssigen $BaCl_2$ heruntergedrückt worden ist und dieses ausgeschieden wurde.

Bei Gegenwart von Kohlensäure wird leicht Bariumcarbonat gebildet. Unter Ausschluss von CO_2 bleibt nur $BaCl_2$ im Niederschlag, das schwer auswaschbar ist. Daher kann auf gravimetrischem Wege keine indirekte Analyse durch Ermittlung der Summe der beiden Bariumverbindungen erfolgen. Wie dies auf einem andern Wege möglich ist, wird in einem späteren Abschnitt gezeigt werden.

Die gleichen Resultate wie mit Barium ergaben sich bei den Untersuchungen mit Calcium und Strontium. Für den später beschriebenen Trennungsgang wurde jedoch nur Bariumchlorid benutzt, weil durch

das höhere Atomgewicht des Bariums die genauere Erfassung auch kleiner Mengen Phosphorsäure gewährleistet wurde.

Die Absicht, die Pyrophosphate als Bariumsalze zu fällen und den Niederschlag zu wägen, hatte schon G. J. Mulder[1]), doch wiesen H. W. F. Wackenroder und Ludwig[2]) nach, dass der Niederschlag $BaCl_2$ enthalte.

Die Unlöslichkeit der Bariumortho- und Pyrophosphate haben ebenfalls J. Bongartz[3]) und G. v. Knorre[4]) benutzt, um auf titrimetrischem Wege die beiden Phosphate für sich zu erfassen. Für Orthophosphate wurde von ihnen vorgeschlagen, durch Zugabe von neutralem $CaCl_2$ das tertiäre Phosphat auszufällen. Auf diese Weise wird die Lösung nur sauer reagierendes Monocalciumphosphat enthalten, so dass Phenolphthalein als Indikator benutzt werden kann[5]).

Zur Bestimmung der Pyrophosphate kann direkte Titration des sauren Salzes nicht angewandt werden. Zwar liegt die Acidität des sauren Salzes bei dem Neutralpunkt von Methylorange, $p_H = 3{,}7$. Doch die Wasserstoff-Ionenkonzentration des Tetrasalzes liegt höher als die des Phenolphthaleins, nämlich bei $p_H = 9{,}4$, und die des Trisalzes, welches fast nicht bekannt ist, liegt nicht weit von dem des Tetrasalzes entfernt, $p_H = 8{,}6$. Wird hier nun ein unlösliches Tetrasalz bei der Titration erzeugt, so sollte man die Titration für möglich halten, weil nach Ausscheidung der gesamten Pyrophosphorsäure die Lauge direkt durch den Indikator gefärbt wird.

Die nach v. Knorres Vorschrift ausgeführten Titrationen ergaben in der Kälte immer zu niedrige Werte, in der Hitze zu hohe. Im ersten Fall entstand $CaCO_3$ schneller als $Ca_2P_2O_7$, im zweiten Fall wurde wohl das Tetrasalz gebildet, aber durch die schnelle Kohlensäureaufnahme die Lösung wieder sauer, so dass ein Mehr an Lauge verbraucht wurde.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **45**, 282 (1848).
[2]) Arch. der Pharm. [2], **56**, 265 (1847).
[3]) Arch. der Pharm. **222**, 846 (1884).
[4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **5**, 639 (1892).
[5]) Der Vollständigkeit wegen seien hier auch die abgeänderten Titrationen der Orthophosphorsäure in den Literaturangaben angegeben, auf die hier nicht näher eingegangen wird, weil sie für die späteren Untersuchungen nicht in Frage kamen. J. Bongartz, Arch. der Pharm. **222**, 846 (1884) titriert wie später G. v. Knorre. L. de Jager, Zentrbl. f. med. Wiss. 1897, S. 593; durch Chem. Zentrlbl. **68**, II, 683 (1897) titriert nebeneinander mit und ohne $CaCl_2$ und ausserdem nach Oxalsäurezusatz. Dass die Jagersche Methode nicht in die Praxis übergegangen ist, liegt wahrscheinlich nicht so sehr an der umständlichen Ausführung, als vielmehr an der Auswertung der Titrationswerte.

Hinzu kommt, dass infolge der geringen Löslichkeit des $Ca(OH)_2$ das Löslichkeitsprodukt wegen der Anwesenheit von $CaCl_2$ überschritten wird und somit $Ca(OH)_2$ teilweise ausfällt, bevor das Pyrophosphat abgesättigt ist. Auch in diesem Fall werden die Werte zu hoch ausfallen.

Wie nach einer Abänderung der von Knorrschen Titrationsvorschrift es dennoch möglich ist, genaue Resultate zu erzielen und auch die Ortho- und Pyrophosphate nebeneinander titrimetrisch zu erfassen, wird ebenfalls später gezeigt. Dort werden zum Vergleich auch die Titrationswerte angeführt, die nach der ursprünglichen Vorschrift erhalten wurden.

D. Magnesiumpyrophosphate.

Über die Magnesiumorthophosphate ist insofern vollkommen Klarheit geschaffen, als man weiss, dass diese in ammoniakalischer Lösung vollkommen unlöslich sind, und dass sie sich in $Mg_2P_2O_7$ überführen lassen. Aus den Untersuchungen ergibt sich auch, dass ein Überschuss von Magnesiamixtur den entstandenen Niederschlag nicht auflöst.

Dies soll der wesentliche Unterschied von den Magnesiumverbindungen der Pyrophosphorsäure sein: sie sind nach der Literatur im Überschuss von $MgSO_4$ löslich. Nach der gleichen Angabe löst sich der in Gegenwart von Ammoniak und Chlorammonium durch Magnesiumsulfat entstandene Niederschlag auch in viel Wasser. Da Wach[1]) feststellte, dass die Löslichkeit in Ammoncarbonat mit steigendem Ammoniakgehalt abnimmt, bestand die Wahrscheinlichkeit, dass in der ammoniakalischen Magnesiamixtur Pyrophosphat unlöslich sei. Die deswegen angestellten Versuche zeigten, dass tatsächlich nur ein kleiner Teil der Magnesiumpyrophosphate im Überschuss des Fällungsmittels löslich war, so dass auf diese Weise keine Trennung von Ortho- und Pyrophosphorsäure zu erreichen war.

Es zeigte sich aber, dass sich reines $Mg_2P_2O_7$ in Ammoncitrat vollkommen löste. Es wurden deshalb diese Löslichkeitsverhältnisse näher untersucht, zumal die Unlöslichkeit des $MgNH_4PO_4$-Niederschlages in einer solchen Lösung bekannt war. Die Untersuchung der Löslichkeit des Pyrophosphats in Gegenwart von Orthophosphat ergab, dass Ammoncitrat bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak den Magnesiumpyrophosphatniederschlag nicht vollkommen in Lösung hält; ferner: dass eine gegen Phenolphthalein neutrale Lösung des Citrats bei Verhältnissen

[1]) Journ. f. Chem. u. Phys. Schweigger **59**, 297 (1830).

von Pyro- : Orthophosphat bis zu 5 : 1 ebenfalls nicht vollkommene Lösung erzielt und schliesslich, dass bei grösserem Überschuss des Pyrophosphats dieses selbst lösend auf Orthophosphat wirkt.

Infolgedessen ist es natürlich nicht möglich, auf diese Weise eine quantitative Trennung der beiden Säuren zu erzielen.

E. Beryllium-, Aluminium- und Bleisalze der Ortho- und Pyrophosphorsäure.

a) Berylliumverbindungen.

In dem vorhergehend beschriebenen Verhalten des Magnesiums sahen wir in der teilweisen Löslichkeit im Überschuss des Fällungsmittels einen Übergang von den starken Basen zu den Salzen der ersten Gruppe des periodischen Systems. Das in der Erdalkaligruppe stehende Beryllium nimmt auch eine besondere Stellung ein, was sich am besten aus den Fällungsreaktionen in Gegenwart von Ortho- und Pyrophosphat erkennen lässt

1. Orthophosphat allein wird durch Berylliumsalze gefällt.
2. Pyrophosphat „ „ „ „ nicht gefällt.
3. Berylliumorthophosphat löst sich nach Zugabe von Alkalipyrophosphat nicht auf.
4. Berylliumsalze jedoch bewirken in einem Gemisch von Alkali-Ortho- und Pyrophosphat keine Fällung.

Aus diesen 4 verschiedenen Reaktionen, von denen sich die beiden letzten zu widersprechen scheinen, geht hervor, dass wir es mit sehr verwickelten Gleichgewichtszuständen zu tun haben.

Auch in diesem Verhalten kann man einen Beweis für die Komplexbildung erblicken, solange als lösliches Ortho- und Pyrophosphat nebeneinander vorhanden sind; bei der Zugabe des Berylliumsalzes kann das Beryllium die komplexe Bindung solange nicht aufspalten, als die Gesamtlösung sauer ist. Umgekehrt kann jedoch das Pyrophosphat auf ein schon ausgefälltes Beryllorthophosphat seine Wirkung als Komplexsalzbildner nicht mehr ausüben, auch dann nicht, wenn die Lösung des Pyrophosphats sauer reagiert. Die lösende Wirkung ist zu gering.

Soll das verschiedene Verhalten des reinen Ortho- und Pyrophosphats zur quantitativen Analyse benutzt werden, so muss vor allem die lösende Wirkung des Pyrophosphats in Gegenwart des Orthophosphats aufgehoben werden können.

Aus den folgenden Reaktionsgleichungen ergibt sich für die verschiedenen Phosphate:

a) $2NaH_2PO_4 + BeSO_4 = Be(H_2PO_4)_2 + Na_2SO_4$
b) $Na_2HPO_4 + BeSO_4 = BeHPO_4 + Na_2SO_4$
c) $2Na_3PO_4 + 3BeSO_4 = Be_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4$

dass nur im Fall c) quantitative Fällung möglich ist, unter der Voraussetzung des gleichen Verhaltens des Berylliums wie der Erdalkalien. Das Monoberylliumphosphat ist im Wasser stark löslich, das Diberyllphosphat wenig, während das Triberyllphosphat praktisch unlöslich ist, zumal wenn die Lösung alkalisch reagiert.

Die Erdalkaliverbindungen waren zwar alle in alkalischer Lösung schwer löslich, die Magnesiumverbindungen dagegen teilweise löslich. Die Löslichkeit nimmt also mit fallendem Atomgewicht ab, wie dies durch die Beryllsalze bestätigt wird. Die Pyrophosphatverbindungen sind leicht löslich. Aus den Reaktionen mit Ortho- und Pyrophosphaten, die eingangs mitgeteilt wurden, in Verbindung mit der offenbar geltenden Gesetzmäßigkeit der Löslichkeitsverhältnisse der Elemente der Erdalkaligruppe kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass unter ganz bestimmten Bedingungen eine quantitative Trennung der beiden Säuren möglich ist.

Da Beryllium mit Aluminium viel Ähnlichkeit hat, sollen die diesbezüglichen Untersuchungen beim Aluminium besprochen werden. Doch sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass das Verfahren für die Praxis nur geringen Wert hat, weil das Einhalten der Bedingungen sehr schwierig ist. Es führt dann am besten zum Ziele der Trennung, wenn es sich um grosse Mengen Ortho- neben wenig Pyrophosphaten handelt. Sehr kleine Mengen der ersteren dagegen sind nur schwierig zu erfassen.

Aluminium ähnelt sehr dem Beryllium, Blei den Erdalkalien, speziell dem Calcium, wie aus dem Vorkommen des Pyromorphits — einem Chlorapatit, in welchem das Calcium durch Blei ersetzt ist — hervorgeht.

b) Aluminiumverbindungen.

Aus einem qualitativen Analysengang bei Gegenwart von Phosphorsäure[1]), in welchem diese nicht aus der Lösung entfernt wird, ist bekannt, dass Aluminium als Phosphat bei Gegenwart von Ammoniak ausfällt. Voraussetzung ist aber, dass Phosphorsäure im Überschuss vorhanden ist. Diese Angabe ist nur bedingt richtig. Schon ein qualitativer Versuch zeigt, dass Aluminiumphosphat sich in Ammoniak löst.

[1]) H. Remy, diese Ztschrft. 58, 385 (1919).

Wohl kann ein Überschuss von Phosphat die Löslichkeit der Aluminiumverbindungen zurückdrängen, jedoch niemals soweit, dass das Alluminium vollkommen aus der Lösung ausfällt. Für die qualitative Analyse ist dies auch nicht von Belang, wenn auch im allgemeinen quantitative Fällung erreicht werden soll, damit keine störenden Nebenreaktionen bei später noch zu bestimmenden Elementen auftreten. In dem vorgenannten Analysengang wird im Filtrat der Phosphate Zn, Ni, Co, Mn, K und Na bestimmt, was auch bei Gegenwart von Aluminium möglich ist.

Aus der Literatur geht ebenfalls hervor, dass die sämtlichen Aluminiumorthophosphate in Ammoniak und ebenso in Alkalilaugen löslich sind[1]). Daraus muss man schliessen, dass das sonst in Ammoniak unlösliche Aluminiumhydroxyd in Phosphaten zu einem Komplexsalz gebunden wird.

Weitgehende Löslichkeit zeigt Aluminiumphosphat auch in Säuren, sowohl in den anorganischen wie in Essigsäure. In letzterer ist sie wenigstens so gross [0,3 *g* in 1 *l* 10 %iger Essigsäure[2])], dass von quantitativer Fällung nicht die Rede sein kann.

Ähnliche Erscheinungen der Komplexsalzbildung zeigt auch die pyrophosphorsaure Verbindung. Ein durch Aluminiumsalz gefälltes Pyrophosphat löst sich im Überschuss des Fällungsmittels: aus der Lösung bewirkt Ammoniak keine Fällung. Die Angabe Schwarzenbergs[3]), dass die salzsaure Lösung des $Al_4(P_2O_7)_3$ durch Ammoniak wieder gefällt werde, konnte nicht bestätigt werden.

Aus diesen Nachprüfungen der Literaturangaben ergibt sich, dass eine quantitative Fällung mit Aluminium bei keiner der beiden Säuren erreicht werden kann. Dies war auch nicht zu erwarten, da die Aluminiumverbindungen alle zur Hydrolyse neigen und hydrolytische Acidität hervorrufen, durch die weiterhin die Verbindungen in Lösung gebracht werden. Nur durch die Ausschaltung der Hydrolyse wäre es möglich, die lösende Wirkung der Aluminiumsalze zu verhindern.

Da es sich zeigte, dass in alkoholischer Lösung die Hydrolyse nur langsam verläuft, ausserdem aber die Umwandlung der Pyro- in Ortho-

---

[1]) G. C. Wittstein, Repert. f. Pharm. **64**, 332 (1839); C. Rammelsberg, Pogg. Ann. **64**, 405 (1845); J. N. Fuchs, Journ. f. Chem. u. Pharm. Schweigger **24**, 123 (1818).

[2]) F. Sestini, Gazz. chim. ital. **20**, 313 (1890); durch Jahresbericht für 1890, S. 545 (1895).

[3]) Ann. der Chem. **65**, 133 (1848); durch Jahresbericht für 1847 u. 1848, S. 348 (1849).

phosphorsäure praktisch überhaupt nicht stattfindet, so wurden die Fällungen mit Al- und Be-Salzen in alkoholischer Lösung vorgenommen. Nach den Voruntersuchungen war beim Beryllium aber alkalische Reaktion zur quantitativen Fällung notwendig. Desgleichen musste entstehende hydrolytische Acidität bei Al-Fällungen durch Alkali oder Ammoniak beseitigt werden. Ein Überschuss musste aber wegen der vorhin erwähnten Löslichkeit vermieden werden.

Die Untersuchungen ergaben, dass die Fällungen quantitativ verlaufen, wenn es sich um reine Orthophosphate handelt; ferner, dass Be-pyrophosphat allein nicht ausfällt, Al-pyrophosphat dagegen nicht immer in Lösung bleibt. Liegt ein Gemisch von Ortho- und Pyrophosphat vor, so wird letzteres immer dann nicht ausgefällt, wenn Pyrophosphat nur in geringen Mengen vorliegt, bei umgekehrten Verhältnissen dagegen ist es von Zufälligkeiten abhängig, ob die lösende Kraft der Pyrophosphate sich auswirkt.

c) Bleiverbindungen.

Bleiorthophosphat $Pb_3(PO_4)_2$ ist nach der Literatur[1]) in Essigsäure unlöslich. Auf Grund dieser Tatsache sucht Wavelet die Orthophosphorsäure titrimetrisch zu bestimmen unter Benutzung von Jodkalium als Indikator und Bleiacetat als Titrierflüssigkeit. Da immer, gleichgültig ob Mono-, Bi- oder Triphosphat vorliegt, $Pb_3(PO_4)_2$ ausfällt, kann aus dem Bleiverbrauch die Phosphorsäure ermittelt werden. Diese Bestimmungsart ist jedoch nicht exakt. Erstens wird das Phosphat in essigsaurem Wasser etwas gelöst, zweitens ist Bleijodid selbst ebenfalls in Salpetersäure, aber auch in Essigsäure merklich löslich. Im letzteren Falle nur bei Anwesenheit grösserer Mengen von Jodkalium nicht. Es besteht daher immer die Gefahr, dass der Indikator das Reaktionsende zu spät anzeigt.

Bleiacetat kann auch nicht zur gravimetrischen Phosphorsäurebestimmung benutzt werden, weil der Niederschlag in Analogie zu den Erdalkaliniederschlägen sich nur schlecht auswaschen lässt. W. Heintz[2]) glaubt sogar, dass ein konstantes Doppelsalz aus Bleiphosphat und dem Fällungssalz entsteht, z. B. 3 $Pb_3(PO_4)_2$, $PbCl_2$, H_2O, ein Zeichen für die schlechte Auswaschbarkeit.

---

[1]) Ch. Wavelet, Schweiz. Wochenschrft. f. Chem. u. Pharm. **21**, 173 (1893); durch Chem. Zentrbl. **64**, II, 145 (1893).

[2]) Pogg. Ann. **73**, 122 (1848).

Die Pyrophosphate des Bleis sind nach A. Schwarzenberg[1]) ebenfalls in Essigsäure unlöslich. Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, besteht aber auch hier wenigstens eine solche Löslichkeit, dass eine quantitative Bestimmung, sei es gravimetrisch oder titrimetrisch, nicht in Frage kommt.

Die einzige Möglichkeit vollständiger Fällung der beiden Phosphate mittels Bleilösungen bestand in der Anwendung ammoniakalischer oder alkalischer Lösungen und in der Bestimmung der verbrauchten Bleimengen. Ammoniakalische Lösung musste ausgeschieden werden, weil in dieser $Pb(OH)_2$ ausfällt. Dies geschieht dagegen nicht in konzentrierten Alkalilösungen, in welchen Plumbite gebildet werden. Die Löslichkeit der Bleiphosphate in konzentrierten Laugen ist jedoch nach den Untersuchungen so gross, dass auch auf diesem Wege eine quantitative Bestimmung der Phosphate bezw. Pyrophosphate nicht möglich ist.

Eigene quantitative Bestimmungsarten der Ortho- und Pyrophosphorsäure.

Auf Grund der vorher mitgeteilten Untersuchungen fielen für die quantitativen Bestimmungen solche mittels Fällung durch Silber- und Kupfersalze weg. Es kamen nur die Erdalkalimetalle und die in der gleichen Gruppe des periodischen Systems stehenden Elemente Beryllium und Magnesium in Betracht. Eine direkte gravimetrische Methode mittels einer Verbindung der Erdalkalimetalle musste ausser Acht gelassen werden, weil die Niederschläge die Fällungsmittel derart stark einschlossen, dass sie durch Auswaschen nicht entfernt werden konnten. Es wurde daher versucht, auf indirektem Wege zum Ziel zu gelangen.

A. Bestimmung der Ortho- bezw. Pyrophosphate allein.

1. Gravimetrische Bestimmung.

Indirekte Bestimmung eines einzelnen Stoffes lässt sich dadurch erreichen, dass mit einer bekannten Menge eines Fällungsmittels gearbeitet wird. Im Filtrat der Lösung wird dann die unverbrauchte Menge dieses Mittels bestimmt. Voraussetzung ist natürlich für einen solchen Analysengang, dass ein einheitlicher Niederschlag ausfällt. Es wurde in einem früheren Abschnitt gezeigt, dass die Niederschläge der Erdalkaliphosphate sehr stark Fremdsalze einschliessen. Meistens sind sie auch noch nach Aufkochen der Lösung in einer derartigen Feinheit vorhanden, dass selbst in 24 Stunden nur schwache Klärung eintritt. Ein Mittel, schnellere Klärung und gröbere Niederschläge zu erzielen, besteht vor allem in heisser Fällung.

[1]) Ann. der Chem. **65**, 133 (1848).

Quantitative Fällung wird in alkalischer Lösung erreicht. Es wurde schon darauf hingewiesen, dass zu starke Alkalität eine Ausscheidung von Erdalkalihydroxyd hervorrufen kann. Da das sekundäre Orthophosphat schon an der Neutralitätsgrenze des Phenolphthaleins liegt, kann dieser Indikator keinen Anhalt für zu starke Alkalität geben. Die Fällung mit einem Erdalkalichlorid in Lösung eines sekundären Phosphats verläuft nach der Gleichung:

$$Na_2HPO_4 + CaCl_2 = CaHPO_4 + 2\ NaCl,$$

wobei praktisch quantitative Ausfällung der Phosphorsäure erreicht wird. Diese Bestimmungsart kommt aber nur für grosse Mengen Phosphorsäure in Frage, da u. U. das Löslichkeitsprodukt bei kleinen Mengen nicht erreicht wird [1]), kleine Mengen also nicht bestimmt werden.

Um eine Ausscheidung des Erdalkalihydroxyds zu vermeiden und dennoch in alkalischer Lösung zu fällen, wurde deshalb mit einer titrierten $Ba(OH)_2$-Lösung gearbeitet. Die Reaktionen, nach denen die Fällung verläuft, sind je nach der Art des vorliegenden Phosphats die drei folgenden:

1. $2\ NaH_2PO_4 + 3\ Ba(OH)_2 = Ba_3(PO_4)_2 + 2\ NaOH + 4\ H_2O$
2. $2\ Na_2HPO_4 + 3\ Ba(OH)_2 = Ba_3(PO_4)_2 + 4\ NaOH + 2\ H_2O$
3. $2\ Na_3PO_4 + 3\ Ba(OH)_2 = Ba_3(PO_4)_2 + 6\ NaOH.$

Gemeinsam ist allen 3 Phosphaten, dass die gleiche Menge Baritlauge verbraucht wird. Verschieden ist nur die Schlussalkalität der Gesamtlösung.

Da die gleichen Verhältnisse bei Pyrophosphaten vorliegen, sollen sie schon an dieser Stelle mitbesprochen werden. Als Reaktionsverlauf ergibt sich schematisch bei Anwendung von $Ba(OH)_2$:

4. $Na_2H_2P_2O_7 + 2\ Ba(OH)_2 = Ba_2P_2O_7 + 2\ NaOH + 2\ H_2O$
5. $Na_4P_2O_7 + 2\ Ba(OH)_2 = Ba_2P_2O_7 + 4\ NaOH.$

Auch hier ist der Unterschied im Reaktionsverlauf nur in der Schlussalkalität der Lösung gegeben.

Bestimmt man im Filtrat gravimetrisch die nicht verbrauchte Menge Baritlauge, so kann man sowohl bei Ortho- als auch Pyrophosphat die gesamte Phosphorsäure berechnen. Die einzige Schwierigkeit, die noch besteht, und durch die meistens zu hohe Werte an P_2O_5 erhalten werden, liegt in der Gefahr der Bildung von Bariumcarbonat. Doch kann diese mittels einer einfachen Apparatur vermieden werden.

Man bewahrt die Baritlauge in einer grösseren Flasche auf, die mit einem Natronkalkverschluss versehen ist. Durch ein bis auf den

[1]) Vergl. über Löslichkeitsverhältnisse die Arbeiten von A. Rindell, Akad. Abh. Helsingfors 1899 und H. Bassett jr., Ztschrft f. anorg. Chem. 53, 34 (1908).

Boden reichendes Steigrohr wird die Lauge direkt in eine sich selbst auf den Nullpunkt einstellende Bürette gebracht. Die Bürette ist selbst gegen die Luftkohlensäure ebenfalls durch Natronkalk geschützt. Sie kann durch ein T-Stück mit dem Messkolben verbunden werden, wobei der freie Teil des T-Stücks ebenfalls an Natronkalk angeschlossen ist. Hat man eine schnell auslaufende Bürette, so ist diese Vorsicht unnötig, da durch die einfliessende Lauge die durch Kochen bereits kohlensäurefrei gewordene Luft verdrängt wird. (Nähere Versuchsdaten sind in der nachstehenden Tabelle 9 angeführt.) Das Abflussrohr der Bürette für die überschüssige Lauge muss selbstverständlich auch gegen Kohlensäure geschützt werden, wie dies aus der Zeichnung hervorgeht. Bei Nichtbenutzung werden sämtliche Luftzutrittsmöglichkeiten verschlossen, nicht nur um Verdunstungen zu verhindern, sondern auch um die Gebrauchsfähigkeit des Natronkalkes möglichst lange zu erhalten (s. Abb. 8).

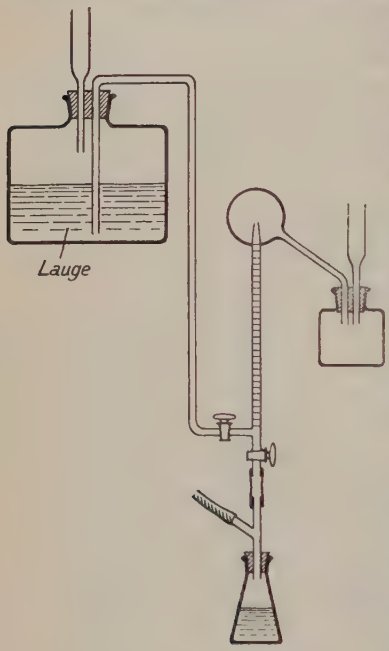


Abb. 8.

Für die Ausführung der vorstehend beschriebenen Bestimmungsmethode ist es auf Grund der fünf Reaktionsgleichungen gleichgültig, in welcher Form die Phosphate vorliegen, da immer das tertiäre Ortho-, bezw. das quaternäre Pyrophosphat ausfällt. Will man jedoch die Veränderung der Alkalität der Lösung benutzen, um aus ihr auf titrimetrischem Wege den Verbrauch an Lauge festzustellen, so muss man für einheitliche Phosphate in der Lösung sorgen, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

Nachstehend werden die Versuchsergebnisse über Bestimmung der Ortho- und Pyrophosphate, jedes für sich allein, mittels gravimetrischer Ermittlung des Bariums als Sulfat angeführt.

Bei der Analyse wurde folgender Weg eingehalten: Ein Gramm der zu untersuchenden Substanz wurde in 200 *ccm* gewöhnlichem destillierten

Wasser gelöst. Die in der Tabelle angegebenen Mengen wurden in 200 *ccm*-Messkolben auf etwa 50 *ccm* verdünnt, gekocht und mit der angegebenen Menge Lauge versetzt, auf Zimmertemperatur unter Abschluss durch Natronkalk abgekühlt und schliesslich mit kohlensäurefreiem Wasser zur Marke gefüllt. (Abgesehen von den drei ersten Bestimmungen.) Nach dem Absitzen, welches im allgemeinen über Nacht geschah, wurde durch einen trocknen Goochtiegel unter Vakuum filtriert; 100 *ccm* wurden zur Analyse benutzt. Eine nach dem Filtrieren entstehende Trübung konnte dabei unberücksichtigt gelassen werden.

Tabelle 9.

Einzelbestimmungen der Ortho- bezw. Pyrophosphate mittels Fällung durch Baritlauge.

Angewandtes Salz	Angewandte Menge				Nicht verbrauchtes $Ba(OH)_2$	Gefundene Menge P_2O_5	Differenz gegenüber theoret. Wert
	ccm	P_2O_5	0.025 n-Baritlauge	entspr. $Ba(OH)_2$			
		g	*ccm*	*g*	*g*	*g*	*g*
a) NaH_2PO_4	10	0,0227	50	0,1059	0,0257	0,0225	— 0,0002
	20	0,0454	100	0,2117	0,0517	0,0448	— 0,0006
	25	0,0567	100	0,2117	0,0111	0,0559	— 0,0008
	25	0,0567	150	0,3177	0,1124	0,0573	+ 0,0006
	25	0,0567	150	0,3177	0,1120	0,0566	— 0,0001
	25	0,0567	200	0,4234	0,1984	0,05665	— 0,00005
b) Na_2HPO_4	10	0,0099	50	0,1059	0,0704	0,00991	+ 0,00001
	20	0,0198	50	0,1059	0,0351	0,01978	— 0,00002
	25	0,0248	100	0,2117	0,1227	0,02487	+ 0,00007
c) $Na_2H_2P_2O_7$	10	0,0315	50	0,1059	0,0307	0,03155	+ 0,00005
	20	0,0630	100	0,2117	0,0612	0,06305	+ 0,00005
d) $Na_4P_2O_7$	10	0,0267	50	0,1059	0,0422	0,02674	+ 0,00004
	20	0,0534	100	0,2117	0,0842	0,0535	+ 0,0001

Aus dem vorstehenden Zahlenmaterial ergibt sich, dass auf dem indirekten Weg über Auswägen der überschüssigen Menge Baritlauge als Bariumsulfat mit wenigen Ausnahmen die Genauigkeit der Analyse 0,1 % beträgt. In der praktischen Chemie, z. B. im Handel mit Phosphorsäuredüngemitteln, beträgt die Spanne wenigstens 0,2 %, öfter auch mehr, so dass mit dem vorstehenden Analysengang gearbeitet werden kann, wenn es sich um Trennung der beiden Phosphate handelt. Die grösseren Differenzen von 0,4—0,7 % bei der Analyse des Mononatriumphosphats sind in erster Linie durch zu langsames Arbeiten, bezw. Verwendung schwach kohlensäurehaltigen Wassers entstanden. Es ist dies aber auch

ein Beweis dafür, dass bei Anwendung eines reinen Wassers keine Gefahr besteht, Baritlauge über den theoretisch-praktischen Wert hinaus zu verbrauchen.

b) Titrimetrische Bestimmung.

Von titrimetrischen Bestimmungsmethoden sind in der Literatur verschiedene beschrieben worden. Reine Alkaliphosphate können direkt titriert werden, auf Grund der Wasserstoffionenkonzentration der 3 möglichen Salze. Das primäre Salz hat den Neutralpunkt bei p_H 3,7, dem Umschlagspunkt des Methyloranges, das sekundäre bei 7, dem Umschlagspunkt des Phenolphthaleins. Das tertiäre Salz liegt mit seiner Wasserstoffzahl im alkalischen Gebiet. Folglich kann man das primäre Salz mit Lauge gegen Phenolphthalein als Indikator titrieren, wobei ein Wasserstoffatom durch die Base ersetzt wird, 1 Mol NaOH entspricht also $^1/_2$ Mol P_2O_5. Das sekundäre Salz kann entsprechend durch Säure gegen Methylorange als Indikator bestimmt werden, wo wieder 1 Mol HCl $^1/_2$ Mol P_2O_5 entspricht. Schliesslich kann der Gehalt des tertiären Salzes dadurch ermittelt werden, dass man mit Säure gegen Phenolphthalein neutralisiert und auf Methylorangeumschlag titriert.

Dass saures Alkalipyrophosphat ebenfalls eine Wasserstoffionenkonzentration hat, die beim Umschlagspunkt des Methylorange liegt, wurde schon gesagt; ebenso, dass man es durch Titration gegen Phenolphthalein nicht bestimmen kann. Wohl aber lässt sich umgekehrt das Tetrapyrophosphat mit Säure bestimmen.

Daher muss in diesem Fall, ebenso wie bei Erdalkaliphosphaten, ein anderer Weg eingeschlagen werden. Angegeben wurde von v. Knorre die Titration unter Zusatz von $CaCl_2$, wie schon besprochen wurde. Dass in der von ihm angegebenen Weise aber keine guten Werte erzielt werden, zeigen die Zahlen in der Tabelle 10. Deshalb wurde die vorhin beschriebene gravimetrische Methode als titrimetrische benutzt auf Grund der Änderung der Alkalität. Da die verschiedenen Phosphate verschiedene Änderung hervorrufen, wurde die Eigenschaft des primären Ortho- bezw. des sekundären Pyrophosphats, gegen Methylorange neutral zu reagieren, benutzt. Es wurde die Phosphatlösung zunächst mit Säure gegen diesen Indikator neutralisiert, wenn nicht von vorn herein Neutralität vorhanden war. Dadurch erhielt man Salze in Lösung, die mit $Ba(OH)_2$ nach den Gleichungen sich umsetzten:

1. $2\,NaH_2PO_4 + 3\,Ba(OH)_2 = Ba_3(PO_4)_2 + 2\,NaOH + 4\,H_2O$
2. $Na_2H_2P_2O_7 + 2\,Ba(OH)_2 = Ba_2P_2O_7 + 2\,NaOH + 2\,H_2O$.

Im ersten Fall bleiben von 6 Äquivalenten, im zweiten von 4 Äquivalenten

Lauge 2 Äquivalente in Lösung, d. h. bei der Bestimmung der verbrauchten Baritlauge findet man im ersten Fall nur $^2/_3$, im zweiten die Hälfte. Daher kann man aus der bestehenden Alkalität unter Berücksichtigung der vorgelegten Baritlauge den jeweiligen Gehalt der Lösung an P_2O_5 errechnen.

Auf Grund der vorstehenden Gleichungen ergibt sich, dass bei Anwendung von 0,1n-Baritlauge 1 *ccm* 0,00355 *g* P_2O_5 im Orthophosphat und 0,0071 *g* P_2O_5 im Pyrophosphat entspricht. In der nachstehenden Tabelle 10 sind zunächst Bestimmungen der beiden Phosphorsäuren nach v. Knorre[1]) aufgeführt, wie sie schon im vorhergehenden Abschnitt besprochen wurden. Die Titrationen des Tetrasalzes mit Säure gegen Methylorange sind gleichfalls angeführt. Anschliessend folgen die mit Baritlauge nach der vorstehenden Darlegung gemachten Untersuchungen. Die Titrationen wurden in der Weise ausgeführt, dass nach dem Filtrieren ein bestimmtes Volumen in überschüssige titrierte Säure fliessen gelassen wurde, um so eine Carbonatausscheidung zu verhindern. Benutzt wurde 0,025 n-Lauge.

Tabelle 10.

Ausgangsmenge 1 *g*/200 *ccm*	Angewandte Menge				Titrierte Menge Lauge	Gefundene Menge P_2O_5	Verfahren
	ccm	P_2O_5 *g*	Lauge *ccm*	entspr. $Ba(OH)_2$ *g*	*ccm*	*g*	
a) $Na_2H_2P_2O_7$	10	0,0717	17,4	—	—	0,0565	Knorre, Gegenwart von $CaCl_2$
	10	„	13,3	—	—	0,0430	
	10	„	26,4	—	—	0,0858	Knorre in der Hitze
	10	„	27,6	—	—	0,0897	
b) NaH_2PO_4 (45,5 % P_2O_5)	10	0,02275	50	0,1059	24,25	0,02285	eigenes
	20	0,0455	100	0,2117	48,75	0,04538	„
	25	0,05685	100	0,2117	36,10	0,05670	„
	25	0,05685	100	0,2117	36,00	0,05682	„
Na_2HPO_4 (19,8 % P_2O_5)	10	0,0099	50	0,1059	48,80	0,00994	„
	20	0,0198	50	0,1059	27,7	0,01979	„
	50	0,0495	100	0,2117	44,3	0,04943	„
c) $Na_2H_2P_2O_7$ (64 % P_2O_5)	10	0,0320	50	0,1059	32,0	0,03196	„
	20	0,0640	50	„	13,9	0,06407	„
	25	0,0800	50	„	5,0	0,07987	„
$Na_4P_2O_7$ (53,4 % P_2O_5)	10	0,0267	50	„	35,0	0,02663	„
	20	0,0534	50	„	19,9	0,05343	„
	25	0,06675	50	„	12,4	0,06674	„
	25	0,06675	50	„	12,3	0,06691	„

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. 5, 639 (1892).

Auf die Titration der Orthophosphate bei Gegenwart von $CaCl_2$ braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, da hierüber in der Literatur des öfteren berichtet wurde. Unter den gewöhnlichen Titrationsbedingungen erhält man meistens etwas zu hohe Werte, die einerseits daher rühren, dass durch zu grosse Mengen $CaCl_2$ die Löslichkeit des $Ca(OH)_2$ heruntergedrückt wird, dieses somit ausfällt und einen Mehrverbrauch an Lauge bedingt. Entsprechend ist es bei Benutzung von Baritlauge. Andererseits kann auch Kohlensäureeinwirkung zu hohe Werte bedingen.

Schliesslich spielt aber noch ein drittes Moment bei dem Reaktionsverlauf mit, durch welches auch zu niedrige Werte gefunden werden. Solche werden dann auftreten, wenn nicht tertiäres, sondern sekundäres Calcium- bezw. Bariumphosphat entsteht. Aus den Untersuchungen über die Gleichgewichtsbedingungen[1]) der verschiedenen Phosphate folgt, dass nur unter günstigen Bedingungen die Bildung des tertiären Salzes quantitativ erreicht wird.

A. Quartaroli[2]) zeigt, dass je nach den Alkalitätsverhältnissen u. U. auch Mischungen von tertiären und quaternären Salzen gebildet werden, doch besteht nach dem im Vorhergehenden mitgeteilten Untersuchungen die Wahrscheinlichkeit, dass er kein quaternäres Salz isolieren konnte. Vielmehr stellte er nur rechnerisch aus dem Molverhältnis $BaO : P_2O_5$ eine derartige Mischung fest. Wegen der schlechten Auswaschbarkeit müssen naturgemäß derartige Verhältnisse immer auftreten. Aus den Zahlen der Tabelle 11 ergibt sich, dass in der Kälte zu geringe Werte erhalten werden, in der Hitze (100°) zu hohe. Daraus wurde geschlossen, dass die Phosphatlösungen nur auf eine Temperatur unter 100° erwärmt werden dürfen. Es stellte sich heraus, dass bei Erwärmen unter 80° die Werte unter, bei Erwärmen über 80° die theoretischen Werte gefunden werden, wie die folgende Tabelle 11 zeigt. Die Temperatur musste eingehalten werden, da direkte Ablesung erfolgt. Im Gegensatz hierzu kann die Lösung beim indirekten Verfahren längere Zeit sich selbst überlassen werden, bis sich die Lösung geklärt hat. Bei längerem Stehen tritt gleichfalls die endgültige Bildung des tertiären Phosphats quantitativ ein. Dieser Vorgang der langsamen Bildung des reinen tertiären Phosphats ist in Parallele zu setzen mit der Darstellung

[1]) M. Berthelot, Compt. rend. **133**, 5 (1901).

[2]) Gazz. chim. ital. **35**, II, 290 (1905); durch Chem. Zentrbl. **76**, II, 1221 (1905).

des reinen tertiären Magnesiumphosphats, wie sie von Fräulein M. v. Wrangell[1]) beschrieben wurde. Auch beim Magnesium dauert die Erreichung der endgültigen Verbindung längere Zeit. Werden die genauen Bedingungen nicht eingehalten, so kann ein Gemisch von verschieden abgesättigten Phosphaten entstehen.

Tabelle 11.

Einwirkung der Temperatur bei der Titration der Phosphate in Gegenwart von Erdalkalien.

	Angewandte Menge P_2O_5 *g*	Temperatur in Grad C.	Gebrauchte Menge 0,1 n-Lauge in *ccm*	Gefundene Menge P_2O_5 *g*	
a) KH_2PO_4	0,1525	100	57,6	0,2085	
	„	80	43,0	0,1526	
	„	20	38,4	0,1362	
	0,1149	80	32,4	**0,1150**	[2])
	„	„	32,67	0,1158	
	„	„	32,5	0,1153	
	„	„	32,36	**0,1148**	[2])
	„	20	28,09	0,0997	
	„	„	28,85	0,1019	
	„	„	27,62	0,0981	
	„	„	28,05	0,0997	
b) $Na_2H_2P_2O_7$	0,05919	„	8,20	0,0582	
	„	„	8,25	0,0586	
	„	80	8,35	0,0592	
	„	„	8,37	**0,0594**	
	„	„	8,32	**0,0591**	[2])
	0,1215	„	17,05	**0,1209**	
	„	„	17,10	**0,1213**	
	„	20	16,80	0,1192	
	„	„	16,82	0,1195	

Aus dem vorstehenden Zahlenmaterial ergibt sich, dass man nach der Knorreschen etwas abgeänderten Methode ebenfalls exakte Werte erhält. Ergänzend sei bemerkt, dass man gleich gute Resultate erzielt, wenn man, statt bis auf 80° zu erwärmen, zum Siedepunkt erhitzt, nachdem man $CaCl_2$ zugefügt hat, dann abkühlt, gegen Phenolphthalein neutralisiert, wieder auf 80° erwärmt, nochmals abkühlt und zu Ende

[1]) Deutsche landw. Presse **50**, 247 (1923).

[2]) Siehe nachstehende Bemerkung.

titriert. Auf diese Weise sind die fettgedruckten Zahlen der vorstehenden Tabelle erhalten worden.

Zum Unterschied von der ersteren Arbeitsweise ist der Endpunkt der Titration exakter feststellbar. Die Erklärung für diese Erscheinung iegt darin begründet, dass sich die Bildung der tertiären Phosphate hier schneller vollzieht, als bei einmaligem Erwärmen auf 80°. Denn bei einmaliger Erwärmung wird durch Zugabe der Lauge die Temperatur soweit hinuntergedrückt, dass die Bildung von $(Erdalkali)_3(PO_4)_2$ verzögert wird. Durch nochmaliges Erhitzen wird sie bis kurz vor dem Endpunkt getrieben und mit der Endtitration vollkommen erreicht. Die letztere Titrationsart hat ausserdem den Vorteil, dass die Kohlensäureaufnahme durch den entweichenden Wasserdampf fast vollkommen ausgeschlossen bleibt, sodass die Bestimmung ohne besondere Vorsichtsmaßregel durchgeführt werden kann.

B. Bestimmung der Ortho- u. Pyrophosphate nebeneinander.

Auf Grund der vorher mitgeteilten Bestimmungen ergibt sich ohne weiteres auch die Ermittlung der beiden Phosphate, wenn sie nebeneinander in einer Lösung vorkommen. Wir können demnach gravimetrisch aus dem Überschuss des zur Fällung benutzten Bariums feststellen, wieviel zur Bindung von den beiden Phosphaten verbraucht ist. Für diese gravimetrische Methode ist es gleichgültig, in welcher Form die Salze vorliegen, wie ebenfalls schon gezeigt wurde. Nebenbei muss eine Gesamtphosphorsäurebestimmung gemacht werden. Aus den beiden erhaltenen Zahlen ergibt sich dann rechnerisch der Anteil für jedes einzelne Phosphat. Ist B die gebundene Menge des Bariumoxyds und P die Gesamtphosphorsäure, X die Menge der P_2O_5 des vorhandenen Orthophosphats, P — X die des Pyrophosphats, so ist

$$\frac{460.11\,X}{142} + \frac{306.74}{142}(P - X) = B$$

$$\text{oder} \qquad X = \frac{142\,B - 306.74\,P}{153{,}37}$$

Die diesbezüglichen Untersuchungen sind in der Tabelle 12 zusammengestellt.

Wollen wir jedoch die Bestimmung titrimetrisch durchführen, so müssen wir für das Vorhandensein primären Ortho- und sekundären Pyrophosphates sorgen, was wir durch Neutralisation gegen Methylorange erreichen. Benutzen wir die indirekte Methode, d. h. bestimmen wir

nach Zusatz einer bekannten Menge Lauge die vorhandene Alkalität, oder verfahren wir nach der abgeänderten Knorreschen Titration, so stört bis zu einem gewissen Grade die Farbe des Methyloranges. Es ist deshalb zu empfehlen, in einer besonderen Probe die Menge Säure zu bestimmen, die zur Erreichung des Methylorangeumschlages notwendig ist. Die gefundene Menge gibt man dann zu der Lösung. die gegen Phenolphthalein titriert wird.

Tabelle 12.

Angewandte Menge			Nach der Analyse		Berechnete Menge	
			gefundene	gefundene	g P_2O_5	
g P_2O_5 als Ortho-	g P_2O_5 als Pyro-	g BaO	Menge BaO	Menge Gesamt-P_2O_5	Ortho-	Pyro-
phosphat			g	g	phosphat	
0,1525	0,1215	0,9280	0,7561	0,2743	0,1520	0,1223
„	„	„	0,7558	„	0,1519	0,1224
0,3050	0,0608	1,1600	1,1200	0,3660	0,3055	0,0605
„	„	„	1,1204	„	0,3056	0,0604
„	0,0152	„	1,0205	0,3200	„	0,0144
„	0,0015	„	0,9920	0,3064	„	0,0006
„	„	„	0,9910	„	0,3050	0,0014
0,0153	0,1215	0,4640	0,3123	0,1365	0,0160	0,1205
0,0015	„	„	0,2676	0,1231	0,0016	0,1215

Rechnerisch ergibt sich bei Benutzung der indirekten Methode — also bei Zugabe überschüssiger Baritlauge und Rücktitration — folgende Beziehung:

Nach Gleichung 1 S. 101 entsprechen

40000 *ccm* 0,1 n-Lauge = 142 *g* P_2O_5, oder 1 *ccm* = 0,00355 P_2O_5 (Ortho)

Nach Gleichung 4 S. 101 entsprechen

20000 *ccm* 0,1 n-Lauge = 142 *g* P_2O_5, oder 1 *ccm* = 0,0071 *g* P_2O_5 (Pyro).

Ist x der Anteil der gebundenen Basen in *ccm* für das Orthophosphat. a die Gesamtbasenmenge in *ccm* und P die Gesamtphosphorsäure, so ist:

$$0{,}00355\ x + (a - x)\ 0{,}0071 = P$$

$$0{,}00355\ x = 0{,}0071 - P = P_2O_5\text{-Gehalt an Orthophosphat.}$$

Die nach dieser Methode erhaltenen Versuchszahlen sind in Tabelle 13 angegeben.

Zur Rechnung bei der direkten Titration ist eine andere Beziehung zu benutzen. Bei der direkten Bestimmung ist es vorzuziehen, auch die Gesamtphosphorsäure titrimetrisch zu bestimmen. Dies geschieht

in der Weise, dass man durch Zugabe von Salpetersäure die vorhandene Pyrosäure in Orthophosphorsäure überführt. Zu bemerken ist hierbei, dass man die Lösung wenigstens $^1/_4$ Stunde im schwachen Sieden erhalten muss, da sonst die Überführung unvollständig stattfindet. Sodann neutralisiert man die Lösung gegen Methylorange, gibt Erdalkalichlorid hinzu und titriert, wie vorher beschrieben ist. Da $1Na_2H_2P_2O_7$ $2NaH_2PO_4$ entspricht, so wird nach der Überführung des Pyrophosphats in Orthophosphat für Pyrophosphat die doppelte Menge Lauge benötigt. Ist die Menge Lauge für die Gesamtsäure = A, diejenige für die ursprüngliche Lösung B, so ist (A — B) 0.0071 (bei Anwendung 0,1 n-Lauge) der Gehalt an Pyrophosphat und (2 B — A) 0,00355 der Gehalt an Orthophosphat.

Tabelle 13.

Angewandte Menge Ortho- in g P_2O_5	Pyro- in g P_2O_5	Gebundene Basen in *ccm* 0,1 n-Lauge	Gefundene Gesamtphosphorsäure g P_2O_5	Gefundene g P_2O_5 als Orthophosphat	als Pyrophosphat
0,1525	0,1215	60,2	0,2743	0,1534	0,1209
„	„	60,1	„	0,1524	0,1219
0,3050	0,0608	94.6	0,3660	0.3056	0,0609
„	„	94,5	„	0,3049	0,0611
„	0,0152	88,2	0,3200	0,3062	0,0138
„	„	88,0	„	0,3048	0,0152
„	0,0015	86,3	0,3064	0,3063	0,0001
„	„	86,1	„	0,3047	0,0017
„	„	86,2	„	0,3056	0,0008
0,0153	0,1215	21,4	0,1365	0,0154	0,1211
0,0015	„	17,5	0,1231	0,0012	0,1219
„	„	17.6	0,1231	0,0019	0,1212

Die diesbezüglichen Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle 14 wiedergegeben.

Wenn auch in der vorhergehenden Darstellung die Titration mit $Ba(OH)_2$ angegeben ist, so empfiehlt es sich doch, um nicht mit zu grossen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten, Erdalkalichlorid zu benutzen und die Titration mit Lauge auszuführen.

Eine $Ba(OH)_2$-Lösung enthält meistens im Liter 2,670 g BaO entsprechend $\frac{n}{31,5}$.

Tabelle 14.

Angewandte Menge g P_2O_5 als Ortho-phosphat	Angewandte Menge g P_2O_5 als Pyro-phosphat	Gefundene Menge Gesamt-P_2O_5 (als Orthophosphat) Pyro- in Ortho-phosphat übergeführt in *ccm* 0,1 n-Lauge	Gefundene Menge Gesamt-P_2O_5 (Ortho- + Pyrophosphat) in *ccm* 0,1 n-Lauge	Gefundene Menge g PO_5 Ortho-phosphat	Gefundene Menge g PO_5 Pyro-phosphat
0,1525	0,1215	77,2	60,2	0,1534	0,1207
„	„	„	60,1	0,1527	0,1214
0,3050	0,0608	103,0	94,5	0,3056	0,0604
„	0,0152	90,2	88,1	„	0,0149
„	0,0015	86,4	86,2	„	0,0014
0,0153	0,1215	38,5	21,4	0,0152	0,1214
0,0015	„	34,7	17,5	0,0011	0,1221

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Gründe für die Existenz isomerer Formen der pyrophosphorsauren Salze aufgeführt.

2. Die in der Literatur beschriebenen, quantitativ verlaufenden Fällungsreaktionen der Pyrophosphorsäure mit Silber-, Kupfer-, Erdalkali-, Magnesium-, Beryllium-, Aluminium- und Bleisalzen wurden nachgeprüft. Die Nachprüfung ergab, dass zu quantitativen Zwecken nur die Fällung mit Erdalkalisalzen zu einer quantitativen Bestimmung der Pyro- und Orthophosphorsäure nebeneinander brauchbar erscheint.

3. Die quantitative Bestimmung liess sich sowohl gravimetrisch als auch titrimetrisch für jede Säure allein und im Gemisch mittels Erdalkalisalzen durchführen.

Über zwei neue reversible oxydimetrische Indikatoren und die manganometrische Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Von

J. Knop.

Chem. analyt. Institut I der Hochschule für Bodenkultur in Brünn. ČSR.

[Eingegangen am 17. Dezember 1928.]

Die titrimetrische Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Permanganat nach E. de Haen[1]) leidet bekanntlich unter dem Umstande, dass der Endpunkt wegen der intensiven bräunlichgelben Farbe der Ferricyan-Ionen nicht ganz sicher zu erfassen ist; es wird daher in

[1]) Ann. der Chem. **90**, 160 (1854); vergl. diese Ztschrft. **6**, 446 (1867).

neuerer Zeit für diesen Zweck die potentiometrische Titration als weit genauer empfohlen [1]).

Es fehlte zwar nicht an Versuchen, durch Anwendung eines passenden Indikators die de Haensche Methode zu verbessern: aber sowohl die Modifikation von W. F. Gintl [2]), der eine in der titrierten Flüssigkeit erzeugte Spur von Berlinerblau, als auch diejenige von W. Kielbasinski [3]), der Indigosulfosäure als Indikator benutzt, haben den Übelstand des wenig scharfen Endpunktes nur teilweise behoben.

Seiner Zeit habe ich für die chromatometrische Bestimmung des Eisens als reversiblen oxydimetrischen Indikator Diphenylamin vorgeschlagen, dessen Verwendung dann von anderen Forschern auf nicht nur chromatometrische, sondern auch manganometrische Bestimmungsmethoden von verschiedenen Stoffen mit Vorteil übertragen wurde [4]); es sei in dieser Hinsicht besonders an die sehr interessanten Arbeiten von Kinichi Someya erinnert.

Es lag nun die Idee nahe, auch bei der manganometrischen Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure Diphenylamin als Indikator zu versuchen, denn bei vorläufigen qualitativen Prüfungen konnte beobachtet werden, dass bei Anwesenheit von Ferrocyan-Ionen die entstehenden Ferricyan-Ionen ohne Einfluss auf die Reaktion waren: nachdem aber alle

[1]) Erich Müller und H. Lauterbach, diese Ztschrft. **61**, 398 (1922); J. M. Kolthoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 343 (1922).

[2]) Wien. Akad. Ber. II, **55**, 841 (1867); vergl. diese Ztschrft. **6**, 446 (1867); siehe auch H. Bollenbach, diese Ztschrft. **47**, 687 (1908).

[3]) Ztschrft. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 114 (1903).

[4]) J. Knop, Chemické Listy **9**, (1915), **12** (1918); Journ. Americ. Chem Soc. **46**, 263 (1924); diese Ztschrft. **63**, 81 (1923); vergl. diese Ztschrft. **67**, 218 (1925); J. G. F. Druce, Chem. News **128**, 273 (1924); W. W. Scott, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 1396 (1924); vergl. diese Ztschrft. **69**, 129 (1926); N. H. Furman, Ind. Eng. Chem. **17**, 314 (1925); vergl. diese Ztschrft. **71**, 75 (1927). O. Rothe und A. P. Sobrinho, O Brasil Technico **2**, 79 (1925); vergl. diese Ztschrft. **69**, 134 (1926); J. P. Mehlig, Journ. Chem. Education. **3**, 824 (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 1890 (1926); A. Smith-Russell, Journ. Soc. Chem. Ind. **45**, 57 (1926); E. Saz, Quimica e Industria **3**, 33, (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, I, 2725 (1926); Kinichi Someya, Science Reports Töhoku Imp. Univ. **14**, 577 (1925), **15**, 399, 417, 421 (1926), **16**, 397, 515, 521 (1927). Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 368, 386 (1926), **160**, 355, 404 (1927); vergl. diese Ztschrft. **70**, 466 (1927); **71**, 75 (1927). J. M. Kolthoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 745 (1926); A. Benedetti-Pichler, diese Ztschrft. **73**, 200 (1928); W. W. Scott, Standard Methods of Chemical Analysis (1926) I, 164a, 255, 278b; J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse II, S. 460 (1928).

Ferrocyan-Ionen zu Ferricyan-Ionen oxydiert worden waren, erzeugte ein geringer Permanganatzusatz die bekannte violettblaue Färbung des Indikators. Bei quantitativer Prüfung der Methode hat sich leider herausgestellt, dass in diesem Falle die Färbung des Indikators erst eintrat, nachdem der Äquivalenzpunkt schon ziemlich weit überschritten war, wobei auch die sonst übliche Schärfe des Farbumschlages nicht erreicht wurde [1]). Es wurden deshalb weitere Versuche in dieser Richtung auf eine spätere Zeit verschoben.

Wie schon erwähnt, hatte Kielbasinski für diese oxydimetrische Methode Indigosulfosäure als Indikator empfohlen, wobei die Oxydation der blauen Indigosulfosäure zu der gelben Isatinsulfosäure durch den Überschuss von Permanganat nach Erreichung des Äquivalenzpunktes als Indikatorumschlag dienen sollte. Aber auch mit diesem Indikator wird die gewünschte Präzision in der Beurteilung des Endpunktes nicht ganz erreicht, denn 1. ist Indigosulfosäure bei dieser Titration nicht reversibel, also kein oxydimetrischer Indikator in vollem Sinne des Wortes, 2. kommt es schon während der Titration zur beträchtlichen Oxydation dieser Verbindung, wodurch ein je nach den Versuchsbedingungen schwankender Mehrverbrauch von Permanganat verursacht wird, welcher durch einen blinden Versuch erst festgestellt werden muss. Dazu ist noch zu bemerken, dass die Oxydation des Indigofarbstoffes als eine zeitliche Reaktion keinen allzu scharfen Farbumschlag ergibt [2]).

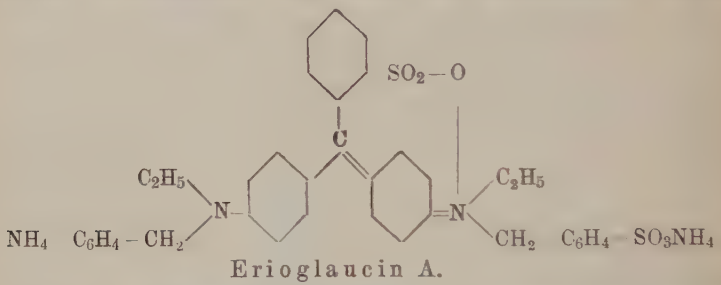
Die in jetziger Zeit fast unübersehbare Schar der künstlichen organischen Farbstoffe von verschiedensten Eigenschaften bot eine reiche Gelegenheit, nach einem passenderen Farbstoffe zu suchen. Ein idealer Indikator wäre ein Farbstoff, der, gegen die destruktiven Oxydationswirkungen des Permanganates, bezw. der Ferricyanwasserstoffsäure ziemlich widerstandsfähig, nur seine Farbe im Äquivalenzpunkte charakteristisch verändern würde, ohne sofort durch den geringen Permanganatüberschuss eine tiefer greifende Zersetzung seines Moleküls zu erleiden; ein solcher Farbstoff müsste selbstverständlich auch ein reversibiler Indikator sein. Damit wurden von vornherein alle die zahlreichen Farbstoffe der Azogruppe ausgeschlossen; unter den Triphenyl-

[1]) Über das Verhalten von Diphenylamin gegen Ferro- und Ferricyan-Ionen siehe auch W. H. Cone u. L. C. Cady, Journ. Americ. Chem. Soc. 49, 356 (1927) und J. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. 24, 203 (1927).

[2]) Siehe auch J. M. Kolthoff, Maßanalyse II, S. 263 (1928).

methanderivaten wurden aber zwei Farbstoffe, Erioglaucin A und Eriogrün B der Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy in Basel gefunden, welche dem eben geschilderten Vorbild in ihren Eigenschaften ziemlich nahe stehen.

Erioglaucin A ist in Wasser mit blauer Farbe leicht löslich: die Lösung zeigt ein für die Triphenylmethanfarbstoffe charakteristisches Absorptionsspektrum, bestehend aus einem starken Absorptionsstreifen mit Maximum bei 631 $\mu\mu$, verbunden mit einem Schatten an der Seite der kürzeren Wellenlängen. Bei Zusatz von Mineralsäuren werden.

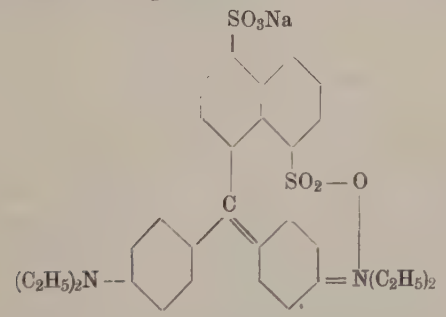


Erioglaucin A.

wie bekannt, die mehrsäurigen gelben Salze des Farbstoffes gebildet, welche nur eine einseitige Absorption des blau-violetten Spektrumgebietes bewirken. In nicht zu stark sauren Lösungen des Farbstoffes resultiert daher eine grüne Mischfarbe, die eigentliche Farbe des Indikators für die Permanganattitration, welche spektroskopisch teils durch den Absorptionsstreifen bei 631 $\mu\mu$, teils durch die einseitige Absorption in Blau-Violett charakterisiert wird. Durch eine Spur von Permanganat erleidet diese grüne Lösung eine auffallende Farbveränderung, begleitet von einer Umgestaltung des ursprünglichen Absorptionsspektrums. Die grüne Lösung wird bläulichrot, im Spektrum wird der Absorptionsstreifen bei 631 $\mu\mu$ stark geschwächt, wobei gleichzeitig im grünen Teile des Spektrums ein neuer Absorptionsstreifen bei 518 $\mu\mu$ erscheint: das neu auftretende Spektrum entspricht einer roten Verbindung, über deren Natur zur Zeit noch keine bestimmte Angabe gemacht werden kann, und welche mit der blauen Farbe des unveränderten Anteiles des Farbstoffes eine bläulichrote Mischfarbe ergibt. Die beiden Umschlagsfarben sind fast komplementär, so dass man bei vorsichtiger Zugabe von stark verdünnter Permanganatlösung einen schwach grauen, bezw. fast farblosen Übergangston treffen kann.

Man könnte denken, dass der beschriebene Farbumschlag einfach durch Wegoxydieren des Farbstoffes bewirkt wird, wobei die bläulichrote Endfärbung dem überschüssigen Permanganat zuzuschreiben wäre; dem widerspricht aber die intensive Färbung der Lösung von Erioglaucin A auch durch sehr geringe Mengen von Permanganat, wobei die entstandene bläulichrote Farbe die eigene Färbung des zugesetzten Permanganates in ihrer Intensität weit übertrifft. Auch die beschriebene spektroskopische Beobachtung widerlegt solche einfache Erklärung des Vorganges. Weiter aber ist noch zu bemerken, dass durch eine Spur von reduzierenden Stoffen wie z. B. von Ferroverbindungen die bläulichrote Färbung des Indikators sofort in die ursprüngliche grüne verwandelt wird; der Indikator ist also streng reversibel.

Der zweite Indikator, Eriogrün B, gibt, in Wasser gelöst, eine bläulichgrüne Lösung mit dem Absorptionsstreifen im roten Teile des Spektrums bei 644 $\mu\mu$. Nach Zusatz von Mineralsäuren wird diese Lösung sofort intensiv gelb und zeigt nur eine einseitige Absorption im blauvioletten Teile des Spektrums.



Eriogrün B.

Durch eine Spur von Permanganat wird diese gelbe Lösung satt orangegelb, wobei im Spektrum ein starker Absorptionsstreifen bei 506 $\mu\mu$ erscheint. Auch dieser Indikator ist streng reversibel; nach Zusatz von einer Spur Ferrosalz verwandelt sich die orangegelbe Färbung sofort in die rein gelbe.

Der Farbumschlag bei Eriogrün B erfolgt nicht so rasch wie bei Erioglaucin A; die orangegelbe Endfärbung entwickelt sich während einiger Sekunden. Der Indikator ist gegen oxydative Wirkungen offenbar weniger empfindlich als Erioglaucin A, was aber, wie später gezeigt wird, in gewissen Fällen sogar von Vorteil sein kann. Es ist noch zu bemerken, dass die Endfärbung der Indikatoren nicht lange

bestehen bleibt, sondern allmählich zurückgeht; bei Rücktitrationen müsste man mit diesem Umstande rechnen. Die Indikatoren sind gegen Kaliumbichromat unempfindlich, so dass sie als spezifische manganometrische Indikatoren bezeichnet werden können. Sie werden in einer 0,1 %igen wässerigen Lösung benutzt; es genügt, für 200—400 *ccm* der titrierten Lösung 1 *ccm* von Erioglaucinlösung, bezw. 2 *ccm* von Eriogrünlösung zuzusetzen. Die Empfindlichkeit der Indikatoren wurde geprüft, indem 400 *ccm* destilliertes Wasser mit 20 *ccm* 8 n-H_2SO_4 und der oben angegebenen Indikatorenmenge versetzt wurden; dann wurde aus einer Bürette eine 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung vorsichtig zugetropft. Bei Erioglaucin A erschien nach Zusatz von 0,1 *ccm* der Permanganatlösung die schwach graue Übergangsfarbe, welche durch weitere 0,2 *ccm* der Permanganatlösung nach Rot umschlug. Bei Eriogrün B erschien die satt orangegelbe Umschlagsfärbung nach Zusatz von 0,1 *ccm* der obigen Permanganatlösung. Somit entspricht die graue Färbung bei Erioglaucin A und die orangegelbe Färbung bei Eriogrün B einer MnO_4'-Konzentration von $3 . 10^{-6}$, die bläulichrote Färbung bei Erioglaucin A einer MnO_4'-Konzentration von $1 . 10^{-5}$ n-Lösung. Nach J. M. Kolthoff[1]) wird die Eigenfarbe des Permanganats bei einer $1—2 . 10^{-5}$ n-$KMnO_4$-Lösung eben wahrnehmbar, so dass man bei Anwendung der beschriebenen Indikatoren eine grössere Sicherheit in der Bestimmung des Äquivalenzpunktes erwarten kann. Dies gilt besonders für Permanganattitrationen mit sehr verdünnten Lösungen, bezw. für Mikrotitrationen, was in der nachstehenden Abhandlung (S. 125) ausführlicher behandelt werden wird. Es scheint übrigens, dass bei den eigentlichen Titrationen die Empfindlichkeit der Indikatoren noch etwas gesteigert wird, wahrscheinlich durch die Mitwirkung der Oxydationskraft des fertig titrierten Stoffes wie z. B. Eisen(III)verbindungen bei der Titrierung von Eisen(II)verbindungen.

Es war von Interesse, die Lichtabsorptionsverhältnisse bei der Permanganattitration mit und ohne Anwendung von Indikatoren quantitativ zu verfolgen, um einen exakteren Vergleich der beiden Titrationsarten in bezug auf den optischen Eindruck bei Feststellung des Endpunktes zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde im Gebiete der sichtbaren Absorption an 19 Stellen des Spektrums von 440 $\mu\mu$ bis 680 $\mu\mu$ die Lichtabsorption einer 10 *cm* dicken Schicht[2]) der sauren Indikator-

[1]) Maßanalyse, II, S. 262 (1928).

[2]) Die Schichtendicke von 10 *cm* wurde deshalb gewählt, weil sie etwa der Schichtendicke der Lösung bei der Titration entsprach.

lösung von der bei der Titration üblichen Konzentration (1 *ccm* Erioglaucin- bezw. 2 *ccm* Eriogrün lösung, 20 *ccm* 8 n-Schwefelsäure mit Wasser auf 400 *ccm* verdünnt) spektralphotometrisch gemessen, und zwar vor und nach dem Farbumschlage, welcher durch Zusatz von 0,02 *ccm* einer 0,1 n-Permanganatlösung hervorgebracht wurde. Die Messungen wurden in bekannter Weise mit einem Spektralphotometer nach O. Lummer und E. Brodhun[1]) mit weissem Lichte (100-Watt-Nitralampen) ausgeführt. Es sei bemerkt, dass die Messung der Lichtabsorption nach erfolgtem Umschlage der Indikatoren rasch geschehen musste, weil an manchen Stellen des Spektrums schon während der Beobachtung eine merkbare Veränderung der Helligkeit infolge Zurückgehens der Indikatorfarbe konstatiert werden konnte. Die Resultate sind übersichtlich in der graphischen Darstellung Abb. 9 (S. 119) dargestellt. Daselbst findet sich zum Vergleich auch die graphische Darstellung der Lichtabsorption, welche nach Zusatz von 0,02 *ccm* einer 0,1 n-Permanganatlösung zu 400 *ccm* Wasser, in 10 *cm* Schichtendicke beobachtet, erfolgt. Diese Absorption wurde aber nicht direkt spektralphotometrisch von mir bestimmt, weil sie in so schwacher Permanganatlösung schon so gering ist, dass die Resultate der Messung durch die Fehler der Methode mehr als zulässig beeinflusst würden. Es erwies sich daher als vorteilhafter, die Lichtabsorption für die vorliegende Konzentration von Permanganat zu berechnen, wozu die nötigen Absorptionskonstanten der grundlegenden Arbeit über das Absorptionsspektrum von Kaliumpermanganat von A. Hagenbach und R. Percy[2]) entnommen sind. Als Grundlage diente für die Berechnung der Absorption die in der Arbeit von Hagenbach-Percy angeführte Permanganatlösung, welche 0,00024 % $KMnO_4$ enthielt. Unsere Permanganatlösung (0,02 *ccm* einer 0,1 n-Permanganatlösung in 400 *ccm* Wasser) besitzt einen Gehalt von etwa 0,000016 % $KMnO_4$. Die Lichtabsorption dieser Lösung, in Prozenten des einfallenden Lichtes ausgedrückt, ergibt sich zu **100—I'**, wobei **I'** die durch die Schichtendicke von 10 *cm* durchgegangene, in Prozenten des einfallenden Lichtes angegebene Lichtmenge bedeutet.

[1]) Ztschrft. f. Instrumentenkunde **12**, 133 (1892); G. Krüss und H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse, S. 140 (1909); H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie III, S. 40 (1905); I. Lifschitz, Kurzer Abriss der Spektroskopie und Kolorimetrie, 2. Aufl., S. 47 (1927); F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, S. 190 (1927).

[2]) Helv. Chimica Acta **5**, 454 (1922).

Sie wird nach der Formel von Beer-Lambert $I' = I \cdot 10^{-acd}$ berechnet. Es wird da mit

I die in das absorbierende Medium einfallende Lichtmenge (= 100),

I' die durch das absorbierende Medium durchgegangene Lichtmenge,

a dekadische Absorptionskonstante (in unserem Falle für die Konzentration 0,00024 % $KMnO_4$ gemessen von Hagenbach und Percy),

c die Konzentration (in unserem Falle das Verhältnis der beiden Konzentrationen $\frac{0{,}000016}{0{,}00024} = 0{,}066$),

d die Schichtendicke (= 10 *cm*)

bezeichnet. Es gilt dann $I' = I \cdot 10^{-a \cdot 0.066 \cdot 10}$

$$\log I' = 2 - 0{,}66a.$$

Wellenlänge $\mu\mu$	Dekadische Absorptionskonstanten für 0,00024 %ige $KMnO_4$-Lösung	Lichtabsorption von 0,000016 %iger $KMnO_4$-Lösung in 10 *cm* Schichtstärke %
600	—	—
557	0,003	0,5
552	0,012	1,8
547	0,021	3,2
543	0,024	3,6
539	0,021	3,2
535	0,021	3,2
531	0,027	4,0
528	**0,033**	**5,0**
524	0,030	4,5
520	0,018	2,7
516	0,006	1,0
509	0,003	0,5
506	0,006	1,0
503	0,003	0,5
487	0,003	0,5

Die schwach rötliche Endfärbung bei der einfachen Permanganattitration entspricht, wie aus der graphischen Darstellung ersichtlich, nur einer ziemlich schwachen Lichtabsorption im grünen Teile des Spektrums mit dem Maximum bei 528 $\mu\mu$ (Lichtabsorption = 5 % des

einfallenden Lichtes). In den übrigen Spektralgebieten ist die Absorption von so stark verdünnten Permanganatlösungen praktisch gleich Null.

Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure. Als Grundsubstanz für die Prüfung der Methode wurde Kaliumferrocyanid von Kahlbaum («pro analysi») gewählt, von welchem durch zweimaliges Umkrystallisieren

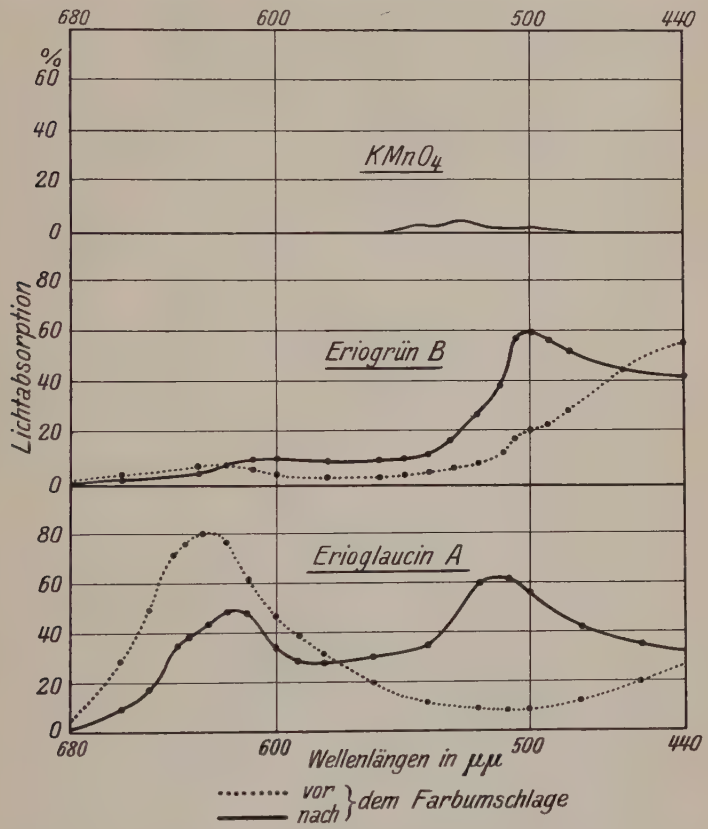


Abb. 9.

aus Wasser ein grobes Krystallmehl bereitet wurde, das bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Qualitative Prüfung ergab vollständige Reinheit der Substanz; es konnten auch beim Betrachten der Krystalle mit Hilfe der Lupe und des Mikroskopes keine Anzeichen der Verwitterung entdeckt werden.

Die zur Titration dienenden Messgeräte waren sorgfältig kalibriert. Durch Stichproben konnte Übereinstimmung der wahren mit den an

der Bürette abgelesenen Werten bis auf 0,01 *ccm* festgestellt werden: die Fehler der Pipetten blieben noch unter dieser Grenze. Alle Volummessungen sind auf die Temperatur von 15° C. reduziert.

Zum Abwägen der Substanz diente eine physikalisch-chemische Waage von Rueprecht in Wien, welche bequem eine Genauigkeit der Wägung bis auf 0,01—0,02 *mg* erreichen liess. Wie aus den weiter folgenden Belegzahlen ersichtlich, wurde je nach der abzuwägenden Substanzmenge von dieser Empfindlichkeit der Waage mehr oder weniger Gebrauch gemacht. Die zur Abwägung der Substanzen benutzten leichten Schiffchen aus Kupferblech wurden durch entsprechende Tarastücke von demselben Material tariert, so dass der Einfluss des Luftauftriebes auf die Masse der Wägeschiffchen eliminiert wurde. Ebenso wurden, um den Einfluss des Luftauftriebes auf das Gewicht der abgewogenen Substanzen nicht berücksichtigen zu müssen, die Resultate der Titration mit rationellen Äquivalentgewichten nach N. Schoorl[1]) (Natriumoxalat = **66,98**, Kaliumferrocyanid mit 3 Mol. Wasser = **422,15**) berechnet.

Titrationsvorschrift: Das abgewogene Ferrocyanid, am besten nicht über 1 *g*, wird unter Zusatz von 20 *ccm* einer etwa 8 n-Schwefelsäure oder Salzsäure in etwa 400 *ccm* Wasser gelöst und unter Anwendung von Erioglaucinlösung (1 *ccm*) oder Eriogrünlösung (2 *ccm*) als Indikator mit etwa 0,05 n-Permanganatlösung bis zum Farbumschlage titriert. Infolge der Eigenfarbe der Ferro- und Ferricyan-Ionen erfolgt der Indikatorumschlag bei Erioglaucin A von gelblichgrün nach bräunlichorange, bei Eriogrün B von sattgelb nach orangegelb. Der Übergang ist scharf und auch bei künstlichem Lichte gut zu beobachten. Bei der angegebenen Acidität der titrierten Lösung kam es selten zur Bildung grösserer Menge von schwer löslichem Kaliummanganferrocyanid, höchstens entstand eine leichte Trübung, die zu Ende der Titration von selbst verschwand. Das Erscheinen einer solchen geringen Ausscheidung ist eher von Vorteil, weil man durch Schwinden derselben auf den nahen Indikatorumschlag aufmerksam gemacht wird.

Die von F. Kessler[2]) in die Fachliteratur eingeführte Angabe, dass die Permanganattitration der Ferrocyanwasserstoffsäure auch bei Gegen-

[1]) Diese Ztschrft. **57**, 209 (1918); J. M. Kolthoff, Maßanalyse II, S. 37, 479 (1928).

[2]) Pogg. Ann. **119**, 241 (1863); H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse, S. 555 (1913).

wart von Chlorwasserstoffsäure normal verläuft, bedarf einer kleinen Berichtigung; es kommt nämlich doch zu einer geringen induzierten Oxydation der Chlorwasserstoffsäure, so dass kein prinzipieller Unterschied zwischen dem Verhalten der einfachen Ferro-Ionen und dem der komplexen Ferrocyan-Ionen in qualitativer Hinsicht besteht. Quantitativ gemessen ist aber der durch diese induzierte Oxydation verursachte Mehrverbrauch von Permanganat nur ganz klein, so dass man diese Unregelmäßigkeit früher bei der einfachen Titration ohne Indikator infolge des unscharfen Endpunktes nicht sicherstellen konnte. Auch das Verhalten von Indikatoren bei der Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure in salzsaurem Medium spricht gegen die Kesslersche Angabe. Erioglaucin A wird schon während der Titration allmählich entfärbt, offenbar durch die oxydative Zerstörung durch das naszierende Chlor. Für die Titration in salzsaurer Lösung ist dieser Indikator also ungeeignet, während der weniger empfindliche Indikator Eriogrün B auch in diesem Falle ganz gut zu gebrauchen ist.

In folgenden Belegzahlen sind die Ergebnisse der Titration von aliquoten Anteilen einer genau 0,05 n-Kaliumferrocyanidlösung (21,107 *g* $K_4Fe(CN)_6 . 3\,H_2O$ in 1 *l* Wasser) in schwefelsaurem und salzsaurem Medium, sowie der Titration von einzelnen Einwagen des ganz reinen Kaliumferrocyanides in schwefelsaurer Lösung zusammengestellt. Die Titerstellung der dabei benutzten Permanganatlösung erfolgte nach der Vorschrift von Kolthoff[1]).

1. Titerstellung von Permanganatlösung.

Na-Oxalat abgewogen *g*	Permanganatlösung verbraucht *ccm*	Faktor (bezogen auf 0,05 n-$KMnO_4$-Lösung)	Differenz vom Mittelwerte
0,13288	35,62	1,1139	+ 0,0007
0,12751	34,21	1,1129	— 0,0003
0,11187	30,01	1,1131	— 0,0001
0,10399	27,88	1,1137	+ 0,0005
0,13220	35,45	1,1135	+ 0,0003
0,10391	27,85	1,1141	+ 0,0009
0,11412	30,63	1,1125	— 0,0007
0,12800	34,37	1,1120	— 0,0012
		Mittel = **1,1132**	

[1]) Maßanalyse, II, S. 275 (1928).

Der mittlere Fehler des Mittelwertes $F_M = \sqrt{\frac{0{,}00000367}{56}}$ ist in Prozenten = **0,02** %.

Man kann daher den Faktor von Permanganatlösung als auf 0,02 % definiert betrachten.

1 *ccm* Permanganatlösung entspricht
23,497 *mg* $K_4Fe(CN)_6 . 3 H_2O$.

2. Titration von 0,05 n-Kaliumferrocyanidlösung.

a) In schwefelsaurer Lösung.

Kaliumferrocyanidlösung *ccm*	Indikator: Erioglaucin A: 0,05 n-$KMnO_4$-Lösung verbraucht *ccm*	Differenz *ccm*	Indikator: Eriogrün B: 0,05 n-$KMnO_4$-Lösung verbraucht *ccm*	Differenz *ccm*
10	10,01	+ 0,01	10,00	0,00
	10,00	± 0,00		
20	20,02	+ 0,02	20,03	+ 0,03
	20,02	+ 0,02		
30	30,00	± 0,00	30,01	+ 0,01
	29,99	— 0,01		
40	39,98	— 0,02	40,01	+ 0,01
	39,99	— 0,01		
50	50,00	± 0,00	50,04	+ 0,04
	50,02	+ 0,02		

b) In salzsaurer Lösung.

Kaliumferrocyanidlösung *ccm*	Indikator: Eriogrün B. 0,05 n-$KMnO_4$-Lösung verbraucht *ccm*	Differenz *ccm*
10	10,13	+ 0,13
	10,12	+ 0,12
20	20,10	+ 0,10
	20,10	+ 0,10
30	30,13	+ 0,13
	30,14	+ 0,14
40	40,14	+ 0,14
	40,16	+ 0,16
50	50,13	+ 0,13
	50,10	+ 0,10

3. Titration von einzelnen Einwagen von Kaliumferrocyanid in schwefelsaurer Lösung.

A. Indikator: Erioglaucin A.

$K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$ abgewogen	Permanganatlösung (1 *ccm* = 23,497 *mg* $K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$) verbraucht	$K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$ gefunden		Differenz vom Mittelwerte
g	*ccm*	*g*	%	%
0,62930	26,79	0,62948	100,03	+ 0,02
0,65855	28,02	0,65838	99,97	— 0,04
0,82280	35,02	0,82286	100,01	± 0,00
0,76440	32,55	0,76482	100,06	+ 0,05
0,91285	38,85	0,91285	100,00	— 0,01
0,62800	26,73	0,62807	100,01	± 0,00
0,71615	30,51	0,71689	100,10	+ 0,09
0,66105	28,12	0,66073	99,95	— 0,06
1,13760	48,38	1,13678	99,93	— 0,08
1,00785	42,92	1,00849	100,06	+ 0,05
		Mittel = **100,01** %		

Der mittlere Fehler des Mittelwertes $F_M = \sqrt{\frac{0{,}0252}{90}}$ ist **0,02** %.

B. Indikator: Eriogrün B.

$K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$ abgewogen	Permanganatlösung (1 *ccm* = 23,497 *mg* $K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$) verbraucht	$K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$ gefunden		Differenz vom Mittelwerte
g	*ccm*	*g*	%	%
0,74765	31,82	0,74767	100,00	— 0,02
0,69280	29,50	0,69316	100,05	+ 0,03
0,67335	28,67	0,67365	100,04	+ 0,02
0,82825	35,26	0,82850	100,03	+ 0,01
0,88370	37,61	0,88371	100,00	— 0,02
		Mittel = **100,02** %		

Der mittlere Fehler des Mittelwertes $F_M = \sqrt{\frac{0{,}0022}{20}}$ ist **0,01** %.

Wie aus den Belegzahlen unter 2 erhellt, ist der Mehrverbrauch von Permanganat bei der Titration in salzsaurer Lösung fast konstant 0,10—0,15 *ccm*, was bei einem Verbrauch von 30—40 *ccm* Titrierflüssigkeit einen Fehler von rund 0,3 % in das Resultat bringt. Bei gewöhnlichen Titrationen wird es also genügen, als Korrektur 0,10 *ccm* in Abzug zu bringen. Bei feineren Untersuchungen wird man den Titer der Permanganatlösung mit reinem Kaliumferrocyanid (von Kahlbaum) in salzsaurer Lösung ermitteln, wobei die Einwagen so zu wählen sind, dass der Permanganatverbrauch bei der Titerstellung etwa ebenso gross sind wie bei der eigentlichen Titrierung.

In schwefelsaurem Medium geht, wie aus den Belegzahlen unter 2 und 3 ersichtlich, die Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure vollständig glatt vor sich, so dass man die Titerstellung der Permanganatlösung mit beliebiger Ursubstanz vornehmen kann. Aus den Ergebnissen unter 3 glaube ich schliessen zu können, dass die Indikatormethode als exakt angesehen werden darf.

Zum Schlusse erfülle ich eine angenehme Pflicht, wenn ich auch an dieser Stelle den Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy in Basel für die mir bereitwilligst zur Verfügung gestellten Farbstoffproben meinen besten Dank ausspreche.

Zusammenfassung.

1. In den Triphenylmethanfarbstoffen Erioglaucin A und Eriogrün B, Erzeugnissen der Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy in Basel, sind zwei neue reversible oxydimetrische Indikatoren gefunden; sie sind gegen minimale Permanganatmengen empfindlich, dagegen bei der Bichromattitration nicht zu gebrauchen.

2. Die Anwendung dieser Indikatoren wurde zuerst an der Permanganattitration der Ferrocyanwasserstoffsäure nach de Haen geprüft. Es ergab sich, dass der Endpunkt auf einen Tropfen (0,02 *ccm*) einer 0,05 n-Permanganatlösung ermittelt werden kann; die sonst stark störende Eigenfarbe der Ferro- und Ferricyan-Ionen verhindert nicht das Erscheinen des scharfen Farbumschlages der Indikatoren, so dass die neue Ausführungsart der de Haenschen Methode die frühere Unsicherheit in der Beurteilung des Äquivalenzpunktes beseitigt hat.

3. Mit Hilfe der Indikatoren konnte festgestellt werden, dass es, entgegen dem Befunde von Kessler, bei der Titration von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Permanganat in salzsaurem Medium zu einer induzierten

Oxydation der Chlorwasserstoffsäure kommt, wenn auch nur in geringem Maße.

4. Die Empfindlichkeit der Indikatoren würde reichen, sie mit der entsprechenden Abänderung der Methodik auch für Mikrotitrierungen zu verwenden.

Inzwischen sind noch weitere Triphenylmethanfarbstoffe, welche sich als oxydimetrische Indikatoren verwenden lassen, gefunden worden, wie Setopalin, Setocyanin O, Setoglaucin, Xylencyanol F, Cyanolseideblau B, Erioviridin, Methylviolett B, Säureviolett 5 B, Säuregrün GU, von denen besonders die ersten 5 Farbstoffe sehr scharfen Farbumschlag zeigen. Die Reihe ist noch nicht geschlossen, die Bewertung der einzelnen Indikatoren wird erst nach kritischer Prüfung möglich sein.

Über Permanganattitration von Eisen mit Erioglaucin A (G) und Eriogrün B (G) als Indikatoren.

Von

J. Knop und **O. Kubelkova.**

I. Mitteilung aus dem Chem. analyt. Institut I der Hochschule für Bodenkultur in Brünn, CSR.

[Eingegangen am 17. Dezember 1928].

Wie in der vorstehenden Mitteilung des einen von uns gezeigt wurde [1]), leisten die Triphenylmethanfarbstoffe Erioglaucin A (G) und Eriogrün B (G) als oxydimetrische Indikatoren bei Permanganattitration von Ferrocyanion recht gute Dienste. Wir haben deshalb das Verhalten dieser Indikatoren, um über weitere Anwendungsmöglichkeiten derselben einen Anhaltspunkt zu gewinnen, auch bei der Permanganattitration von Ferroion einer orientierenden Vorprüfung unterzogen. Die Titrierungen sind vorläufig nur in schwefelsaurem Medium ausgeführt; die dabei bei Makro- und Mikrobestimmung des Eisens erzielten Ergebnisse berechtigen zu der Annahme, dass mit Hilfe dieser Indikatoren die gewöhnliche manganometrische Bestimmung des Eisens besonders in stark verdünnten Lösungen, bezw. bei Mikrotitrierungen verfeinert werden dürfte.

Hinsichtlich der Eigenschaften beider Indikatoren verweisen wir auf die frühere Mitteilung. Der auch bei Permanganattitration von Ferroion scharf eintretende Farbumschlag erfolgt bei Erioglaucin Á

[1]) Diese Ztschrft 77, 111 (1929).

von grasgrün über grau nach rot, bei Eriogrün B von gelb nach orange. Die Indikatoren sind wie früher in 0,1 %iger wässriger Lösung anzuwenden; für 200 *ccm* der titrierten Lösung gibt man 0,5 *ccm* von Erioglaucin A, bezw. 1 *ccm* von Eriogrün B zu.

Bei der Berechnung der weiter folgenden Analysenresultate haben wir uns der rationellen Äquivalentgewichte nach N. Schoorl[1]) bedient.

A. Makrotitration von Eisen.

Für die Prüfung des Verfahrens sind wir von dem Mohrschen Salz (Kahlbaum) ausgegangen. dessen Eisen(II)gehalt wir zuerst unter Anwendung von Wägebüretten nach G. Incze[2]) in üblicher Weise mit einer etwa 0,1 n-Permanganatlösung möglichst genau ermittelt haben. Zu diesem Zwecke haben wir das abgewogene Salz in 100 *ccm* kaltem, vorher ausgekochtem Wasser nach Zusatz von 15 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:4) gelöst und bis zur schwachen Rötung der Flüssigkeit mit Permanganatlösung titriert. Die Titerstellung des Permanganates erfolgte nach Vorschrift von J. M. Kolthoff[3]) mit Natriumoxalat (Kahlbaum).

1. Titerstellung von Permanganatlösung.

Na-Oxalat abgewogen[4])	Permanganatlösung verbraucht	1 *g* Permanganatlösung entspricht Na-Oxalat	Abweichung vom Mittelwerte in %
g	*g*	*mg*	
0,31642	40,555	7,8023	— 0,05
0,31093	39,845	7,8035	— 0,04
0,35279	45,180	7,8085	+ 0,03
0,29540	37,835	7,8076	+ 0,01
0,27988	35,860	7,8048	— 0,02
0,34239	43,835	7,8109	— 0,06
0,33297	42,650	7,8070	+ 0,01

Mittel = **7,8064** *mg*

Der mittlere Fehler des Mittelwertes $F_M = \sqrt{\frac{0{,}0092}{42}}$ ist **0,015** %.

1 *g* Permanganatlösung = **6,5081** *mg* Fe.

[1]) Diese Ztschrft. **57**, 209 (1918), J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse II. S. 479 (1928).

[2]) Diese Ztschrft. **54**, 406 (1915).

[3]) Die Maßanalyse II, S. 275 (1928).

[4]) Gewogen auf der Mikrowaage von Sartorius.

2. Bestimmung des Eisen(II)gehaltes im Mohrschen Salz.

Mohrsches Salz abgewogen *g*	Permanganatlösung verbraucht *g*	$Fe^{\cdot\cdot}$ gefunden %
2,0361	44,381	14,186
1,6737	36,473	14,183
2,7676	60,318	14,184
2,0612	44,900	14,177
	Mittel =	**14,182**

3. Bestimmung des Eisen(II)gehaltes im Mohrschen Salz mit Hilfe von Indikatoren.

Das abgewogene Mohrsche Salz wurde in derselben Weise wie im vorigen Falle titriert, aber unter Zusatz von Indikatoren Erioglaucin A und Eriogrün B. Anstatt mit den Wägebüretten wurde weiter mit gewöhnlichen, aber genau auf 0,01 *ccm* auskalibrierten Büretten gearbeitet, da sie mit den Vorzügen der rascheren Arbeit eine für den vorliegenden Zweck ausreichende Genauigkeit besassen.

Die Büretten wurden nach Normalvolumen $\frac{15^0}{4^0}$ C, unter Zugrundelegung von 760 *mm* Hg Luftdruck und 15 ° C Lufttemperatur geeicht [1]). Alle Ablesungen des Bürettenstandes wurden auf 15 ° C reduziert. Die Ausflußspitze der Büretten wurde so eingerichtet, dass ein Tropfen einem Volumen von 0,020 *ccm* entsprach. Als Titerflüssigkeit diente die früher schon benutzte Permanganatlösung, deren Gewichtstiter, wie oben beschrieben, sehr genau bestimmt wurde. Um diese genaue Titerbestimmung auch für die volumetrische Titrierung ausnützen zu können, haben wir für die Bestimmung des Volumentiters folgenden Weg eingeschlagen: Bei einer etwa zehntelnormalen Permanganatlösung sind der Gewichtstiter und der Volumentiter praktisch fast gleich. Das genaue Verhältnis haben wir auf folgende Weise bestimmt: Ein etwa 25,2 *ccm* fassendes Pyknometer wurde einmal mit Permanganatlösung, dann mit reinem destillierten Wasser gefüllt, gewogen; in beiden Fällen besassen die Flüssigkeiten eine Temperatur von 26 ° C. Das Gewicht der Permanganatlösung betrug 25,1602 *g*, das des Wassers 25,0967 *g*. Nun entspricht das Gewicht von 25,0967 g Wasser bei 26 ° C einem Volumen

[1]) Nach der Tabelle in F. P. Treadwells Kurzem Lehrbuch der analytischen Chemie II, 8. Aufl., S. 445 (1919).

von 25,197 *ccm*, welches, auf 15° C reduziert, 25,145 *ccm* $\left(\frac{15^0}{4^0}\text{C}\right)$ ergibt. Somit entspricht 1 *ccm* Permanganatlösung 1,0006 *g* derselben und folglich ist

1 *ccm* Permanganatlösung = **6,512** *mg* Fe.

Mohrsches Salz abgewogen *g*	Permanganatlösung verbraucht *ccm*	$Fe^{\cdot\cdot}$ gefunden %	Indikator
1,6433	35,79	14,183	Eriogrün B
1,5725	34,24	14,180	„
1,2288	26,75	14,176	„
1,8170	39,56	14,178	„
1,2275	26,72	14,176	„
		Mittel = **14,179**	
1,8426	40,12	14,179	Erioglaucin A
1,6560	36,06	14,181	„
1,4489	31,55	14,180	„
1,2502	27,22	14,179	„
1,9220	41,85	14,180	„
		Mittel = **14,180**	

Wie ersichtlich, stimmen die unter Anwendung von Indikatoren erhaltene Werte **14,179** % und **14,180** % für den Eisen(II)gehalt von unserem Mohrschen Salze ganz gut mit dem wirklichen, früher mit besonderer Sorgfalt ermitteltem Werte **14,182** % überein.

B. Mikrotitration von Eisen.

Zum Abwägen des Mohrschen Salzes diente die Mikrowaage von Sartorius; die abgewogene Substanz wurde in 2 *ccm* kaltem, vorher ausgekochtem Wasser unter Zusatz von 0,5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und 0,1 *ccm* Indikatorlösung gelöst und mit einer etwa 0,005 n-Permanganatlösung bis zum Farbumschlag titriert. Die dabei gebrauchte Mikrobürette mit unterem Hahn hatte 4 *ccm* Inhalt, eingeteilt in Hundertstel *ccm* und wurde von uns genau auskalibriert; durch Stichproben konnte die Richtigkeit der Kalibrierung bis auf 0,001 *ccm* festgestellt werden. Die Ausflußspitze der Mikrobürette war sehr fein ausgezogen, so dass ein Tropfen etwa 0,005 *ccm* entsprach. Kurz vor dem Farbumschlag der Indikatoren wurden nur Bruchteile eines Tropfens aus der Mikrobürette herausfliessen gelassen, so dass die Abschätzung des Bürettenstandes auf Tausendstel *ccm* seine Berechtigung hatte. Der Titer der Permanganatlösung wurde vor jeder Titrationsreihe auf Kalium-

ferrocyanid von Kahlbaum gestellt, und zwar mit demselben Indikator, welcher dann bei der Titrierung des Mohrschen Salzes benutzt wurde; das hohe Äquivalentgewicht dieser Titersubstanz macht sie besonders für die Mikrotiterstellung von Permanganat recht bequem. Bezüglich des Verhaltens von Indikatoren muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei der Mikrotitration die Umschlagsfarbe nicht längere Zeit bestehen bleibt, sondern ziemlich rasch zurückgeht. Man muss also, um Übertitrierungen zu vermeiden, nur bis zu einer etwa 5—10 Sekunden dauernden Farbveränderung der Indikatoren titrieren.

1. Mikrotitration des Eisens mit Erioglaucin A als Indikator.
Titerstellung der Permanganatlösung.

$K_4Fe(CN)_6 . 3 H_2O$ abgewogen *mg*	Permanganatlösung verbraucht *ccm*	Permanganat-Normalität
4,235	1,952	0,005139-norm.
3,218	1,492	0,005109 „
		Mittel = 0,005124-norm.

1 *ccm* Permanganatlösung = **0,2861** *mg* Fe.

Mohrsches Salz abgewogen *mg*	Permanganatlösung verbraucht *ccm*	Wirklicher Gehalt $Fe^{..}$ *mg*	Wirklicher Gehalt $Fe^{..}$ %	Gefunden $Fe^{..}$ *mg*	Gefunden $Fe^{..}$ %	Differenz $Fe^{..}$ *mg*
3,427	1,704	0,4860	14,182	0,4876	14,22	+ 0,0016
4,683	2,330	0,6641	„	0,6667	14,24	+ 0,0026
6,600	3,266	0,9360	„	0,9345	14,16	— 0,0015
4,734	2,355	0,6714	„	0,6738	14,23	+ 0,0024
4,860	2,405	0,6892	„	0,6881	14,16	— 0,0011
				Mittel =	**14,20**	

2. Mikrotitration des Eisens mit Eriogrün B als Indikator.
Titerstellung der Permanganatlösung.

$K_4Fe(CN)_6 . 3 H_2O$ abgewogen *mg*	Permanganatlösung verbraucht *ccm*	Permanganat-Normalität
7,000	3,240	0,005118 -normal
4,895	2,266	0,005117 „
		Mittel = 0,0051175-normal

1 *ccm* Permanganatlösung = **0,2858** *mg* Fe.

Mohrsches Salz abgewogen	Permanganatlösung verbraucht	Wirklicher Gehalt		Gefunden		Differenz
		Fe$^{\cdot\cdot}$	Fe$^{\cdot\cdot}$	Fe$^{\cdot\cdot}$	Fe$^{\cdot\cdot}$	Fe$^{\cdot\cdot}$
mg	*ccm*	*mg*	%	*mg*	%	*mg*
6,237	3,099	0,8845	14,182	0,8857	14,20	+ 0,0012
4,335	2,147	0,6148	„	0,6136	14,16	— 0,0012
5,124	2,547	0,7267	„	0,7279	14,21	+ 0,0012
6,990	3,470	0,9913	„	0,9917	14,19	+ 0,0004
7,932	3,927	1,1249	„	1,1223	14,15	— 0,0026
				Mittel =	**14,18**	

Aus den Ergebnissen der Mikrotitration des Eisens nach unserer Methode können wir den Schluss ziehen, dass bei der Einwage von rund 1 *mg* Eisen der Fehler der einzelnen Bestimmung unter 0,5 % zu bleiben pflegt. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die Methode eingehender zu prüfen und womöglich noch zu verfeinern. Wir haben schon mit geringer Abänderung der Methodik in letzter Zeit Resultate erhalten, welche mit einem Fehler von nur 0,1 % behaftet sind; wir werden darüber, weil die Untersuchung noch nicht definitiv abgeschlossen ist, erst in einer späteren Mitteilung berichten. In dieser wollen wir auch unsere Erfahrungen über Anwendung von Indikatoren bei der manganometrischen Bestimmung des Eisens in farbigen Lösungen, wo sonst die Titration ohne Indikator versagt, den Fachkreisen vorlegen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Allgemeine Mikrochemie[1]. Spektroskopie. E. Dureuil[2]) verwendet zur Aufnahme von Funken- und Bogenspektren Magnesiumelektroden, die im sichtbaren Teil des Spektrums nur wenige eigene Linien zeigen. Zur Untersuchung sind nur etwa 3 *mg* Substanz nötig. H. Nagaoka, T. Futagami und H. Obata[3]) finden mit sehr geringen Substanzmengen das Auslangen, indem sie die Metallspektren zwischen Kohleelektroden mittels Hochspannung und Starkstrom erzeugen.

[1]) Fortsetzung des Berichtes in Heft 11/12 des vorigen Bandes; vergl. diese Ztschrft. **76**, 443 (1929). — [2]) Compt. rend. **182**, 1020 (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 796 (1926). — [3]) Proc. Imp. Acad. Tokyo **2**, 161 (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 2531 (1926).

Zum Nachweis sehr geringer Spuren, die eventuell auch noch in grosser Verdünnung in Lösung vorliegen können, schlagen E. Bayle und L. Amy[1]) die Metalle an der Spitze drahtförmiger Elektroden elektrolytisch nieder, verdampfen sie im mit Wechselstrom (von 20 000 Volt und einer Frequenz von einer Million pro Sekunde) erzeugten Funken, den sie mit dem Spektrographen von C. Féry aufnehmen. Zur Elektrolyse wurde der Apparat von F. Pregl[2]) modifiziert. Doch musste die Verwendung von Metall durchweg vermieden werden. Das Elektrolysengefäss, ein kleines Reagensglas, hängt in einem Glasring, zu dem das eine Ende eines am Stativ befestigten Glasstabes gebogen wurde. An zwei diametral gegenüberliegenden Stellen sind an den Glasring Glashörner angeschmolzen, an denen die Elektroden durch Umwickeln befestigt werden. Als Anode dient ein Platindraht, der, obwohl nie frei von z. B. Kupfer, Zink und Wismut zu erhalten, doch keine Störungen verursacht, da die Verunreinigungen, wie Blindversuche zeigten, ebenso wie das Platin nicht in Lösung gehen. Als Kathode dient meist ein 0,1 *mm* starker, emaillierter Kupferdraht, wie er im Handel zu erhalten ist. Seine Verunreinigung ist so geringfügig, dass sie bei nur 5—10 Sekunden dauerndem Funken nicht stört. Das Email wird nur an dem einen Ende des Drahtes entfernt, um die Verbindung mit der Stromzuleitung (dünnem Kupferdraht) herzustellen. An der anderen Seite wird der Kupferdraht mit einer Zange abgekniffen. An der so freigelegten Kupferoberfläche werden dann die Metalle abgeschieden. Zum Nachweis des Eisens müssen die von der Zange hinterlassenen Eisenspuren durch Eintauchen des Drahtes in Salpetersäure entfernt werden. Zum Niederschlagen des Kupfers dient ein Zinkdraht von 2 *mm* Durchmesser und 2—3 *cm* Länge, der selbst hergestellt werden muss, da alles käufliche Zink nachweisbare Spuren Kupfer enthält. Reinstes Zink wird destilliert; die Dämpfe werden in einem Quarzrohr aufgefangen; das geschmolzene Zink wird in Glasröhrchen von entsprechendem Lumen eingezogen, erstarren gelassen und der erhaltene Zinkdraht nach dem Zerbrechen der Röhrchen mit Äther und Salpetersäure gewaschen. Das eine Ende wird schliesslich mit dem als Stromzuleitung dienenden Klavierdraht umwickelt, worauf man das Ganze in geschmolzenes reinstes Paraffin taucht. An der Spitze des Drahtes wird dann das Metall erst bei Gebrauch durch Abschneiden mit einem reinen scharfen Glasstück freigelegt. Bei allen diesen Operationen muss jede Verunreinigung der Elektroden durch Metalle sorgfältig vermieden werden. Aus demselben Grunde werden auch die Verbindungen mit den Stromzuleitungen durch Umwickeln der Drähte hergestellt und die Quecksilbernäpfchen vermieden.

Die Zusammensetzung des Elektrolyten richtet sich natürlich nach der Art der abzuscheidenden und nachzuweisenden Metalle. Die Verfasser

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **43**, 604 (1928). — [2]) Quantitative organische Mikroanalyse, S. 164 (1923).

geben auch einen systematischen Gang zur Auffindung der Metalle an: Die Probe wird mit Kaliumnitrat erhitzt und die Schmelze in zwei Teile geteilt. Der erste Teil wird in Salpetersäure aufgenommen; aus dieser Lösung werden Gold und Silber niedergeschlagen. Der zweite Teil wird in Salzsäure gelöst, durch einen Überschuss von Hydroxylaminchlorhydrat reduziert; aus der so vorbereiteten Lösung werden Blei und Antimon niedergeschlagen. Nach Zusatz eines Überschusses von Ammoniak scheiden sich Zink, Nickel, Kobalt, Mangan und Chrom elektrolytisch ab. Auf Eisen und Kupfer wird in besonderen Proben untersucht. Die Elektrolyse erfolgt teils in der Kälte, teils bei Siedehitze. Letzteres ist wegen der Beschleunigung der Abscheidung stets vorzuziehen, doch kann man z. B. bei der Prüfung auf Kupfer nicht mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner erhitzen, weil man dadurch Gefahr läuft, Kupferspuren in die Probe zu bringen.

Bei der Aufnahme der Spektrogramme geht man folgendermaßen vor: Auf jede Platte kommen vier Aufnahmen. Zuerst lässt man den Funken zwischen dem nicht benutzten Ende der Kathode und einem Draht des gleichen Metalles überspringen. Diese Aufnahme dient zur Kontrolle der Reinheit der Kathode und zeigt gleichzeitig die dem Kathodenmaterial zugehörigen Linien. Dann wendet man die Kathode um, ohne die zweite Elektrode zu berühren. Der Funke entsteht am gleichen Platz, man photographiert ihn während seiner ganzen Dauer und verdampft den ganzen Niederschlag. Als drittes Spektrum nimmt man das der nachzuweisenden Metalle auf. Und schliesslich kommt noch ein Eisenspektrum auf die Platte, das zur Bestimmung der Wellenlängen der einzelnen Spektrallinien Verwendung findet. Die Expositionszeit der beiden ersten Spektren beträgt im allgemeinen zehn Sekunden: mit kürzerer Zeit setzt man sich der Gefahr aus, nicht den ganzen Niederschlag zu verdampfen, bei längerer Belichtungszeit wird das kontinuierliche Spektrum zu stark und dadurch die Empfindlichkeit des Nachweises heruntergesetzt. Diese hängt natürlich auch stets vom Material der Kathode ab, auf der das zu suchende Metall niedergeschlagen wurde: So gelten die Erfassungsgrenzen 1 μg Au, 0,01 μg Ag, 0,0001 μg Pb, 100 μg Sb, 10 μg Co, 0,5 μg Ni, 0,1 μg Fe, 0,0001 μg Mn, 0,01 μg Zn für den Gebrauch von Kupferkathoden und die Erfassungsgrenzen 1 μg Ag und 0,1 μg Cu für die Verwendung von Zinkkathoden. Werden gleichzeitig mehrere Metalle niedergeschlagen, so ändern sich durch die gegenseitige Beeinflussung die Erfassungsgrenzen. Enthalten die Lösungen, aus denen die Metalle durch elektrolytische Fällung isoliert werden, auch grosse Mengen von Salzen der Alkalien, der alkalischen Erden, sowie Ammonsalze, so wird hierdurch die Empfindlichkeit des Verfahrens nicht herabgesetzt. Man ist so in der Lage, 0,0001 μg Blei oder dieselbe Menge Mangan in einer Menge von 2 g Natrium- oder Ammoniumsulfat nachzuweisen. Ist ein einziges Metall auf der Kathode niedergeschlagen, so ist es möglich, mit Hilfe des Spektrogrammes die ungefähre Menge desselben zu schätzen. Bezüglich

weiterer Einzelheiten und der Wellenlängentabellen sei auf das Original verwiesen.

W. Gerlach und E. Schweitzer[1]) erhalten durch Spektralanalyse Aufschluss über die gleichmäßige oder ungleichmäßige Verteilung von Verunreinigungen in Metallen indem sie Spektrogramme von Funkenübergängen an verschiedenen Stellen desselben Stückes herstellen. Auch konnten sie feststellen, dass das Blei im Gold, wenn es in Mengen von 0,4—1 % anwesend ist, überwiegend in den Korngrenzen sitzt, indem sie die Spektrogramme der Funkenübergänge zwischen Bruchstellen mit denen von Funkenübergängen zwischen Schnittflächen verglichen. Erstere zeigten in den ersten Sekunden (Verdampfen des die Goldkrystalle oberflächlich überziehenden Bleis) ein Überwiegen des Bleies über das Gold, später einen vielfach grösseren Bleigehalt als die durchschnittenen Proben, während der Bleigehalt nach dem Konstantwerden des Spektrums durch längeres Funken sich jenem der Probe mit Schnittflächen gleich zeigte. Durch das Brechen wird also offenkundig eine grössere Anzahl von Korngrenzen freigelegt, in denen das Blei entweder frei oder als Goldverbindung abgelagert ist.

Bezüglich einiger bei spektrophotogrammetrischen Untersuchungen zu beobachtender Punkte sei auf O. Schumm[2]) verwiesen.

Die Brechung des Lichtes, Refraktometrie, Interferometrie, Schlierenversuche: Zur Bestimmung der Refraktion fester Stoffe nach dem bekannten Einbettungsverfahren empfehlen A. Mayrhofer, K. Herzig und K. Zauder[3]) als Einbettungsflüssigkeiten eine Reihe von Mischungen von Paraffinöl und α-Monobromnaphthalin. Die beiden Komponenten besitzen hohe Siedepunkte, sind vollkommen mischbar und zeigen ein geringes Lösungsvermögen für krystallisierte organische Stoffe. Die Reichweite der Skala ($n = 1{,}48$ bis $n = 1{,}66$) genügt für viele Kohlenstoffverbindungen. Für das Arbeiten im monochromatischen Licht, das für eine genauere Bestimmung des Brechungsindex Bedingung ist, verwendet O. H. Erdmannsdörffer[4]) zur Beleuchtung eine Liliputbogenlampe und einen Leitzschen Monochromator. A. N. Winchell und R. C. Emmons[5]) ermöglichen durch Anbringung einer mit Wasser arbeitenden Kühlvorrichtung die Bestimmung des Brechungsindex bei einer bestimmten Temperatur.

A. Sellerio[6]) geht zur Bestimmung der Refraktion kleiner Flüssigkeitsmengen ähnlich wie C. C. Kiplinger[7]) vor. Bei einem

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **173**, 104 (1928). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **152**, 12 (1926). — [3]) Pharm. Monatsh. 1926, Nr. 4—7. A. Mayrhofer, Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte (Berlin-Wien 1928) 39 ff. — [4]) Zentrbl. f. Min. u. Geol. Abt. A, 1926, S. 134; durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 920 (1926). — [5]) Americ. Mineralogist **11**, 115 (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 621 (1926). — [6]) Nuovo Cimento **3**, 390 (1926); durch Chem. Zentrbl. **98**, I, 2110 (1927). — [7]) Journ. of Chem. Soc. (London) **125**, 963 (1924); durch Chem. Zentrbl. **95**, II, 214 (1924). Über die Verfahren von E. Clerici und von C. Viola sehe man A. Mayrhofer, Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte S. 35 (1928).

gewöhnlichen Mikroskopstativ wird das Objektiv entfernt und das Okular durch ein etwas abgeändertes Gausssches Okular ersetzt. Ein Tropfen der Flüssigkeit kommt zwischen einen Spiegel und eine Linse auf den Objekttisch, worauf die Lage der Brennebene und die Brennweite der Linsenkombination bestimmt wird. Es lässt sich dann der Brechungsindex auf drei Dezimalstellen genau errechnen. O. Jasse[1]) skizziert den Gedankengang einer interferometrischen Methode zur genauen Bestimmung der Refraktion sehr geringer Flüssigkeitsmengen. Das Verfahren beruht darauf, dass man mit der zu prüfenden Flüssigkeit eine schmale Küvette mit transparent versilberten Wänden zur Hälfte füllt. Einfallendes Licht erzeugt zwei Systeme von Interferenzringen, nach deren Ausmessung man die Refraktion der Flüssigkeit berechnen kann. Technische Einzelheiten werden in der Abhandlung nicht gegeben. — Die Beschreibung einiger neuer Interferometertypen, die auf der 3. Optical Convention ausgestellt waren, bringt G. H. Carruthers[2]).

Obschon man seit A. Toepler[3]) Schlierenbeobachtungen zu physiko-chemischen Untersuchungen mehrfach herangezogen hat, standen bisher einer Verwendung dieses Verfahrens bei analytischen Untersuchungen mehrere Umstände entgegen. Die bisher benutzten Behelfe waren ziemlich kostspielig, in der Handhabung wenig bequem und meist von viel zu grosser Empfindlichkeit: auch lieferte die Methode bisher rein qualitative Ergebnisse, die für die Zwecke der Chemiker häufig nicht genügten. Eine von F. Emich unternommene, umfangreiche Untersuchung hatte zum Ziele, die Methodik der Schlierenbeobachtung den Bedürfnissen chemischer Problemstellung anzupassen, wobei gleichzeitig getrachtet wurde, mit möglichst kleinen Substanzmengen auszukommen. In einer ersten Mitteilung berichtet nun F. Emich[4]) über einen Teil der unter Mitarbeit von H. Alber, H. Häusler, E. Reichel, Maria Renzenberg, R. Rašin und E. Schally bisher erzielten Ergebnisse. Der am häufigsten zur Anwendung kommende Apparat ist ein abgeändertes Schlierenmikroskop nach A. Toepler, das in der zitierten Abhandlung genau beschrieben wird. Da vor allem mit Schlieren gearbeitet wurde, die entstehen, wenn ein annähernd cylindrischer Strahl einer Flüssigkeit (Fliessprobe) in eine zweite, mit der ersten mischbare Flüssigkeit (Standprobe) einströmt, so musste die optische Achse des zur Anwendung gelangenden Schlierenmikroskopes eine horizontale sein. Im Gegensatz zu der Anordnung bei Toepler befindet sich der Tubusspalt nicht auf einem Schieber, sondern ist vollkommen fixiert; dafür ist der Mikroskoptubus um die Achse A (Abb. 10, S. 135) schwenkbar. Endlich wird die «empfindliche Einstellung» von Toepler verlassen und der Beleuchtungsspalt B nicht im Tubusspalt, sondern

[1]) Compt. rend. **185**, 1268 (1927). — [2]) Journ. Scient. Instrum. **3**, 267 (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 916 (1926). — [3]) Ostwalds Klassiker d. exakten Wissenschaften, Bde. 157 u. 158 (Leipzig 1906). — [4]) Anz. d. Akad. d. Wiss. Wien 1927, Nr. 6. Monatsh. f. Chem. **50**, 269 (1928).

vor demselben abgebildet. Diese zwei letztangeführten Abänderungen gestatten einerseits eine leichte Unterscheidung von positiven und negativen Schlieren und andererseits eine Messung der Schlierenstärke. Die Schlieren werden als positiv bezeichnet, wenn die Fliessprobe optisch dichter ist als die Standprobe, im umgekehrten Fall als negativ. Ist die Fliessprobe spezifisch leichter als die Standprobe,

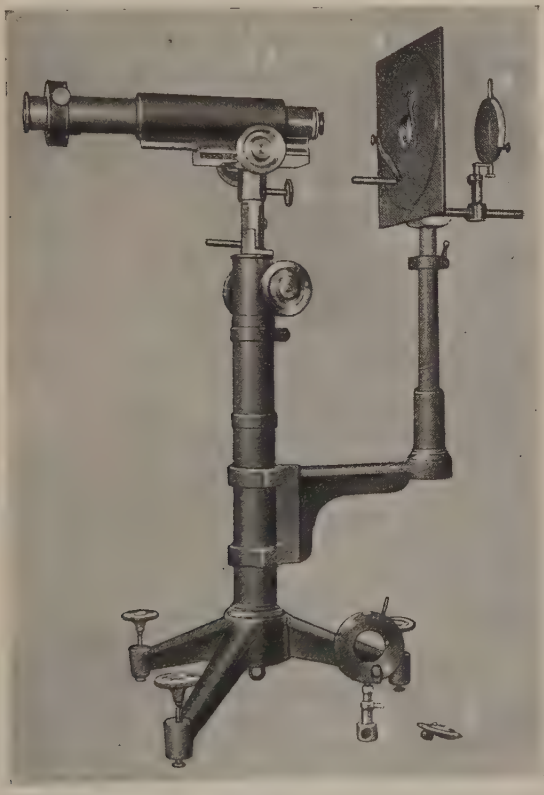


Abb. 10.

so wird die Schliere «steigend» genannt, bei umgekehrten Verhältnissen wird von «fallenden» Schlieren gesprochen. Es ist nun klar, dass zur Sichtbarmachung schwacher Schlieren (bei geringen Unterschieden in den Refraktionen) eine empfindlichere Einstellung der Apparatur erforderlich ist, als zur Abbildung starker Schlieren. Die Empfindlichkeit der Einstellung kann nun bei dem Schlierenmikroskop in einfachster Weise durch Schwenken des Mikroskoptubus um die vertikale Achse A verändert werden. Dabei bewegt sich selbstredend auch das mikroskopische

Bild der eingestellten Schliere. R. Rašin beobachtet nun die Wanderung des Schlierenbildes entlang der Skala des Okularmikrometers und nimmt die Weglängen, innerhalb deren noch eine deutliche Abbildung der Schlieren erzielt wird, als Maß für die Stärke der Schlieren. Auf diese Prinzipien wurden drei Methoden der Schlierenmessung basiert. Wenn dabei auch nicht Ergebnisse im Sinne exakter Messungen erhalten werden, so besteht doch ein bedeutender Fortschritt darin, dass man nun an Stelle der Beschreibung subjektiver Eindrücke (wie «starke Schliere» oder «schwache Schliere») zahlenmäßig angebbare Vergleichswerte setzen kann.

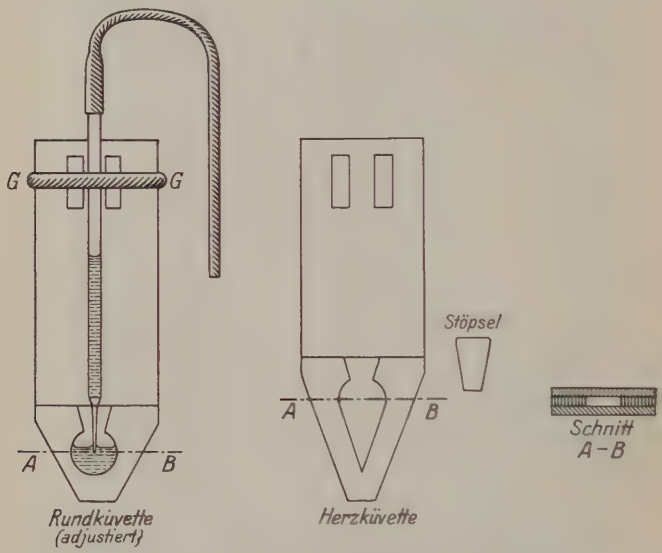


Abb. 11.

Zur Aufnahme der Standproben dienen bei den Versuchen flache, aus Objektträgern gefertigte Küvetten von den in der Abb. 11 gezeigten Formen. Die Küvetten können selbst hergestellt (Kittmaterial bei Untersuchung wässriger Lösungen: Guttapercha, auch Canadabalsam; für die Untersuchung von Kohlenwasserstoffen und ähnlichem: Leimmischungen) oder auch von C. Zeiss (Jena) bezogen werden. Die genannte Firma liefert Küvetten, bei denen die einzelnen Teile miteinander verschmolzen sind, wie auch Küvetten, bei denen Grundplatte, Mittelstück und Deckplatte derart geschliffen sind, dass sie, durch mäßigen Druck zusammengepresst, dicht halten. Zur Aufnahme der Fliessprobe dient ein Capillarpipettchen (10—12 *cm* lang, 1,2—2,3 *mm* Lumen) dessen unteres Ende auf eine Länge von 1—2 *cm* zu einem Lumen von etwa 0,1 *mm* ausgezogen ist. Das andere Ende der Capillare wird mit einem feinen Gummischlauch versehen. Die Probe wird in das

Pipettchen eingesaugt, wobei man schliesslich noch ein Luftbläschen in das Röhrchen unten eintreten lässt, welches die vorzeitige Vermischung von Fliess- und Standprobe verhindert. Dann wird das Pipettchen so wie in der Abbildung sichtbar, mit Hilfe eines Kautschukbandes oder von Klebwachs an der Küvette fixiert. Ist auch die Standprobe (mit einer Pipette) in die Küvette eingefüllt, so kann man das Fliessen jederzeit in Gang setzen, indem man durch Zusammendrücken des Gummischlauches mit den Fingern die absperrende Luftblase aus der Capillare herausdrückt, worauf die Fliessprobe infolge ihres eigenen Gewichtes aus der Capillare austritt. Die Beobachtung der Schliere erfolgt nun entweder mit freiem Auge, wobei man nach einiger Einübung auch positive und negative Schlieren unterscheiden kann, oder mit Hilfe des beschriebenen Schlierenmikroskopes, bezw. mit dem grossen Toepler schen Apparat oder mit der Anordnung von V. Dvořák[1]), welche etwa dieselbe Empfindlichkeit besitzt, wie das Schlierenmikroskop (nämlich Unterschiede von einigen Einheiten in der fünften Dezimale des Brechungsindex erfasst). Wichtig ist für die Vermeidung von Irrtümern die Möglichkeit des Auftretens «falscher Schlieren» zu beachten, die z. B. bei zu raschem Einfliessen der Fliessprobe bei ganz identischen Flüssigkeiten auftreten können. Eine Kontrolle bietet in dieser Hinsicht das Vertauschen von Fliess- und Standprobe, worauf ein Wechsel im Vorzeichen der Schliere eintreten muss. Dass bei der Messung der Schlieren gewisse Versuchsbedingungen, wie Weite der Ausströmungsöffnung der Capillare, Höhe der Flüssigkeitssäule in der Pipette, konstant gehalten werden müssen, erscheint demnach verständlich.

Durch die Schlierenbeobachtung können, je nach Wahl der Versuchsbedingungen, sehr geringe Unterschiede im Brechungsvermögen festgestellt werden. Aus derartigen Feststellungen lassen sich nun verschiedentlich Schlüsse auf die Zusammensetzung des Untersuchungsmateriales ziehen. So wird eine Lösung zur Bestimmung der Konzentration mit einer Reihe von Lösungen bekannter Konzentration verglichen, wobei es prinzipiell gleichgültig ist, ob man die zu prüfende Lösung zu den Standardlösungen fliessen lässt, oder umgekehrt. Ausbleiben der Schlierenbildung zeigt Gleichheit der Konzentration an. Dabei ist vorausgesetzt, dass es sich um Lösungen reiner Stoffe in identischen Lösungsmitteln handelt.

Derartige Versuche hat auch G. Jaeger[2]) mit grösseren Substanzmengen ausgeführt. Zur Schlierenbeobachtung verwendet er eine Anordnung, welche derjenigen von Dvorák ähnelt. G. Jaegers Titrierverfahren, das die Schlierenerscheinung als Indikator für die Konzentrationsgleichheit der Lösungen verwendet, könnte wohl auch beim Arbeiten mit kleinen Flüssigkeitsmengen Anwendung finden.

---

[1]) Ztschrft. f. physik. u. chem. Unterr. **21**, 17 (1908). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **61**, 1654 (1928).

Ein Ersatz der Schlierenmethode durch refraktometrische Messungen ist nun nicht in allen Fällen möglich, da die Schliere auch Vorgänge abbilden kann, während refraktometrische Messungen Zustände erfassen. In anderen Fällen ist er nicht zweckmäßig, da die Schlierenmethode mit einfacheren Mitteln und oft auch sicherer die Entscheidung herbeiführen kann. So leistete sie ganz besondere Dienste bei Reinheitsprüfungen, bei der Kontrolle von Reinigungsoperationen, bei der Verfolgung von Krystallisations- und Destillationsprozessen. Hierüber und über verschiedene andere Anwendungen der Schlierenmethode wird in weiteren Mitteilungen berichtet werden.

Über die Demonstration von Krystallisationsvorgängen (an flüssigen Krystallen z. T.) mittels des Toeplerschen Schlierenmikroskops sehe man W. Kraemer[1]).

Doppelbrechung: Es sei zunächst auf die Untersuchungen von H. Zocher und F. C. Jakoby[2]) über die optische Anisotropie (Dichroismus) von Farbstoffen hingewiesen, die entweder durch einsinniges Verreiben des auf Glas aufgetragenen Farbstoffes, oder durch orientierte Verwachsung des Farbstoffes mit einsinnig geriebenem Glase, oder durch das Belichten von angefärbten Kollodiumschichten mit linear polarisiertem Lichte, oder durch das Strömenlassen von Solen mit nicht kugeligen Teilchen hervorgerufen werden kann. Nach den angegebenen Methoden wurden 160 Farbstoffe anisotrop erhalten. Weiter zeigte sich[3]), dass die Oberflächen fast aller festen Körper (anorganischer und organischer Natur) durch Reiben anisotrop gemacht werden können. Diese Anisotropie lässt sich an der Orientierung aufgetragener Farbstoffe (Methylenblau und einige andere sind geeignet) sowie der anisotropen Schmelzen von p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol erkennen. Auch frische Bruchflächen von Glas zeigen Anisotropie. — Bezüglich der durch magnetische, elektrische und mechanische Kräfte an krystallin-flüssigen Schmelzen hervorgerufenen Erscheinungen sehe man H. Zocher[4]) und W. Kast[5]).

Radioaktivität, radiometrische Mikroanalyse: Über die Radioelemente als Indikatoren erschien kürzlich ein Werk von F. Paneth[6]) in englischer Sprache. Eine spezielle Anwendung der radioaktiven Indikatoren auf die quantitative chemische Mikroanalyse liegt

---

[1]) Ztschrft. f. wiss. Mikroskopie **45**, 54 (1928); Vergl. auch diese Ztschrft. **74**, 194 (1928). — [2]) Kolloidchem. Beihefte **24**, 365 (1927); Vergl. hierzu noch etwa H. Zocher, Kolloid-Ztschrft **37**, 336 (1925), W. König, Kolloidchem. Beihefte **28**, 110 (1927) und R. Rinne und S. Rösch, N. Jahrb. f. Mineralogie, Beilage-Bd. **57**, Abt. A, 823 (1928), über die spektrale Differenzierung des Pleochroismus von Biotit. — [3]) H. Zocher und K. Coper, Ztschrft. f. physik. Chem. **132**, 295 (1928); vergl. auch dieselben am angegebenen Ort, Seiten 303 und 313. — [4]) Physik. Ztschrft. **28**, 790 (1927). — [5]) Ebenda **29**, 293 (1928). — [6]) Radio-Elements as Indicators, and other Selected Topics in Inorganic Chemistry, New York 1928. Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 189 (1929).

in den Methoden der «radiometrischen Mikroanalyse» von R. Ehrenberg[1]) vor. Das Prinzip der Methoden besteht darin, dass man das zu bestimmende Ion (z. B. PO_4''') mit der Lösung eines inaktiven Metalles (Pb) fällt, dem ein bekannter Bruchteil eines radioaktiven Isotopen (ThB) zugesetzt wurde. Da das Mengenverhältnis, in dem die beiden Isotopen zueinander stehen (ThB : Pb), durch keine chemische Operation geändert werden kann, ist stets die Menge des radioaktiven Isotopen (ThB) ein Maß für die Menge des Isotopengemisches (inaktives Pb + ThB). Bestimmt man also entweder im eventuell unwägbar geringen Niederschlag oder in der hinterbliebenen Lösung die Menge des Radioelementes (ThB), so kennt man die darin enthaltene, bezw. hinterbliebene Metall-(Pb-)menge und eine stöchiometrische Rechnung könnte die Menge des ausgefällten Anions (PO_4''') ergeben. Nun ist die Masse der Radioelemente noch elektrometrisch messbar, wenn von denselben nur sehr geringe Mengen vorhanden sind. 10^{-15} *g* einzelner Radioelemente sind quantitativ zu erfassen. Sind sie einem millionenfachen Überschuss eines inaktiven Isotopen beigemengt, so wird dieses in Mengen von 10^{-9} *g* bereits bestimmbar. Daraus ergibt sich ein Weg zur Ausführung quantitativer chemischer Analysen mit kleinsten Substanzmengen. Da das Verfahren der radiometrischen Mikroanalyse neue Möglichkeiten erschliessen kann, die zu Grunde liegenden Gedankengänge den Analytikern aber nicht allgemein geläufig sein dürften, sei auf Einzelheiten näher eingegangen.

Die Bestimmung der Masse radioaktiver Substanzen wird bekanntlich auf die Messung des Leitvermögens für die Elektrizität, das durch die vom Radioelement ausgehende Strahlung der Luft erteilt wird, zurückgeführt[2]). Praktisch erfolgt dies in einfacher Weise derart, dass man die Ausschlagverminderung pro Zeiteinheit (10 Sekunden) mit der Stoppuhr an einem aufgeladenen Goldblattelektroskop beobachtet, in dessen Luftraum durch die vom zu untersuchenden Material ausgehende Strahlung Gasionen erzeugt werden. R. Ehrenberg verwendet neuerdings ein Einfadenelektrometer nach R. Pohl[3]), dessen Empfindlichkeit 50mal grösser ist, als die der anfänglich verwendeten β-Elektroskope.

Von den vom radioaktiven Präparat ausgehenden Strahlengattungen eignen sich nur die mit grösserer Reichweite (Durchdringungsvermögen) zur Bestimmung der Menge radioaktiver Substanz. So werden die α-Strahlen zum Grossteil im Präparat selbst absorbiert, wenn dasselbe nicht in besonders dünner Schichte (Dicke kleiner als 1 μ) vorliegt. Die gefundene Stärke der α-Strahlung ist also im allgemeinen nicht nur eine Funktion der Masse der radioaktiven Substanz, sondern hängt

---

[1]) Biochem. Ztschrft. **164**, 183 (1925); **172**, 10 (1926); **183**, 63 u. 68 (1927); **197**, 467 (1928) und Ztschrft. f. d. ges. exp. Medizin **56**, 466 (1927). — [2]) Vergl. etwa Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen (Leipzig 1925) 643. — [3]) Biochem. Ztschrft. **197**, 469 (1928); Über ein Elektrometer zur Untersuchung sehr schwacher radioaktiver Erscheinungen sehe man auch A. Nodon. Compt. rend. **182**, 457 (1926).

auch von der Oberflächenentwicklung des Präparates ab. Deshalb schaltet man für die Zwecke der Mengenbestimmung die Wirkung der α-Strahlung aus, indem man die zu ionisierende Luftschicht gegen das Präparat durch eine für α-Strahlen undurchdringliche Aluminiumfolie abschirmt. Härtere β-Strahlung wird dagegen besonders in dünneren Präparatschichten, wie sie R. Ehrenberg zur Untersuchung bringt, bereits nur noch wenig absorbiert; dabei ist die Ionisationswirkung der β-Strahlen derjenigen der zwar viel durchdringenderen γ-Strahlen um das etwa hundertfache überlegen. Bringt man zur Konstanthaltung der Sekundärstrahlung die Präparate stets auf gleichen Unterlagen (bei R. Ehrenberg stets Uhrgläsern) zur Untersuchung, so kann die Messung der Intensität der β-Strahlung mit einer Genauigkeit von 0,1 % erfolgen.

Die Strahlungsintensität eines Radioelementes ist durch eine entsprechende Zerfallsgeschwindigkeit bedingt. Als Indikator sollte sich also ein rasch zerfallendes Radioelement eignen, weil die hohe Strahlungsintensität eine genaue Messbarkeit in kleinen Mengen verbürgt. Das als Indikator dienende Radioelement darf aber auch wieder nicht zu rasch zerfallen, da während der Vornahme der chemischen Operationen doch ein Isotopengemisch mit konstantem Gehalt an radioaktivem Isotopen vorausgesetzt wird. R. Ehrenberg arbeitet mit Thorium-B als Indikator, das aus den Zerfallsprodukten von Radio-Thor (einem der billigsten käuflichen Radiopräparate) in einfacher Weise isoliert werden kann. Man bringt das Radio-Thor als feuchtes Hydroxyd, in welchem Zustande es die durch den Zerfall gebildete Thorium-Emanation leicht abgibt, in eine auf + 110 Volt aufgeladene Messingbüchse, in deren Gasraum ein gegen die Wände der Büchse isolierter Platindraht hineinragt, der durch Verbindung mit dem anderen Pol der Gleichstromleitung auf — 110 Volt aufgeladen wird. Die im Gasraum zerfallende Emanation liefert als Zerfallsprodukte Isotope von Polonium (nämlich ThA und ThC'), Blei (ThB und ThD), Wismut (ThC) und Thallium (ThC''), die sich vorwiegend an dem kathodisch polarisierten Draht niederschlagen. Das ThA zerfällt so rasch (Halbwertszeit [1]) 0,14 Sekunden), dass es kurze Zeit nach dem Herausnehmen des Drahtes aus der Metallkammer als zerfallen (abgeklungen) betrachtet werden kann. Das dem Blei isotope ThB ist dagegen recht beständig. Es zerfällt mit einer Halbwertszeit von 10,6 Stunden unter Bildung von ThC, ThC', ThC'' und ThD, von denen das letzte ein inaktives Bleiisotopes ist. Um nun die aktivierte (mit ThB versetzte) Bleilösung, die als Reagens dient, herzustellen, löst R. Ehrenberg den auf dem Draht abgeschiedenen Niederschlag in einer mit Salzsäure angesäuerten Bleilösung, indem er den Draht einige Minuten in dieselbe eintaucht. Nach dem Herausnehmen des Platindrahtes gibt man in die Lösung ein Nickelblech, dem die Aufgabe

[1]) Zeit, nach welcher die Menge des Elementes durch den radioaktiven Zerfall auf die Hälfte vermindert ist.

zufällt, die durch den radioaktiven Zerfall entstandenen und ständig nachgelieferten Isotopen von Wismut und Thallium niederzuschlagen. Es sei erwähnt, dass 3 *mg* Radioäquivalent von Radiothor im Verlaufe von 12 Stunden genügend ThB liefern, um aktivierte Bleilösung für je vierzehn Bestimmungen herstellen zu können.

Zur Ausführung einer Phosphorsäurebestimmung wird nun so vorgegangen, dass je 2 *ccm* der zu untersuchenden Phosphatlösungen in Zentrifugierröhrchen einpipettiert werden, in welchen man sie mit je einem Kubikzentimeter einer aktivierten, etwa tausendstelnormalen Bleilösung versetzt. Zur selben Zeit werden einige Lösungen von bekanntem Phosphatgehalt mit der gleichen Bleilösung gefällt und später mit den anderen Proben gemeinsam weiter untersucht. Es wäre nämlich schwierig, die aktivierte Bleilösung zu reproduzieren. Deshalb ist man gezwungen, in jede Bestimmungsreihe eine Anzahl von Lösungen mit bekanntem Gehalt aufzunehmen, deren Analysenresultate die Aufstellung einer Eichkurve ermöglichen. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt also empirisch; dies ergibt den Vorteil, dass die konstant bleibenden Methodenfehler ausgeschaltet werden.

Die Niederschläge werden nach einigem Stehen mit Hilfe einer elektrischen Zentrifuge (zehn Minuten mit 3000 Touren) in den capillar endigenden Spitzen der Röhrchen gesammelt. Von den überstehenden klaren Lösungen pipettiert man je 2 *ccm* ab und dampft diese auf Uhrgläsern zur Trockne ein. Nach Ablauf einer gewissen Zeit werden die Aktivitäten der Rückstände mit dem Elektrometer bestimmt. Setzt man die Aktivität des Rückstandes vom Leerversuch gleich Hundert, so werden die Aktivitäten der Rückstände von den einzelnen Proben um so kleiner gegen 100 gefunden, je mehr die Proben Phosphorsäure enthielten, je geringer also der Bleiüberschuss bei der Fällung war. Dabei wird die Abhängigkeit der in den Lösungen restierenden Aktivitäten von ihren Phosphorsäuregehalten annähernd linear gefunden.

Es ist aber unter anderem zu bedenken, dass der ThB-Gehalt der aktivierten Bleilösung infolge des radioaktiven Zerfalles ständig abnimmt. Erfordert die Fällung aller Proben auch nicht mehr als fünf bis zehn Minuten, so nimmt doch im Verlaufe dieser Zeit der ThB Gehalt der Bleilösung um etwa 1% ab. Bei der letzten Probe wird also gegenüber der ersten verhältnismäßig um 1% weniger radioaktive Substanz ausgefällt. Weiter ist zu überlegen, dass die Fällungen vor dem Zentrifugieren bis zu einer Stunde stehen. In diesem Zeitraum zerfällt schon ein beträchtlicher Teil des zugesetzten ThB. Enthält die Lösung Stoffe, die zwar nicht Blei, wohl aber Wismut fällen, so scheint die Gefahr vorhanden, dass durch den radioaktiven Zerfall gebildetes ThC (Bi-Isotop) ausgefällt und so die Aktivität der Lösung vermindert werden könnte. Die Hinfälligkeit derartiger Befürchtungen zeigt folgende Überlegung: Für den einzelnen Versuch gelangen etwa

0,001 μg ThB zur Anwendung. Davon zerfallen 7 % in der ersten Stunde. In diesem Zeitraum werden somit 0,00007 μg ThC gebildet. Wäre diese Menge ThC nun auch in einem Moment gleichzeitig (was nicht zutrifft, da das ThC selbst wieder rasch weiter zerfällt) in nur 0,1 *ccm* Lösung enthalten, so entspräche dies einer Verdünnung von etwa $1:10^9$. In derart verdünnten Lösungen wird aber nur von sehr wenigen Stoffen das Löslichkeitsprodukt überschritten.

Überdies ist diese Fehlerquelle, wie auch eine analoge, aber im entgegengesetzten Sinne wirkende — nämlich die Auflösung von im Niederschlag gebildeten Zerfallsprodukten des ThB — durch den Umstand praktisch ausgeschaltet, dass die Messung der Aktivität erst sechs Stunden nach Abtrennung der Lösung vom Niederschlag erfolgt. Nach Ablauf dieses Zeitraumes sind aber von dem während der ersten Stunde gebildeten ThC (Halbwertszeit 60,8 Minuten) nur mehr 1,33 % vorhanden — eine Menge, die geringer ist, als 0,1 % des ursprünglich zugesetzten ThB entspräche.

Die Messung der Aktivität des Rückstandes der von den Niederschlägen abpipettierten Lösungen, kann nun aus anderen Gründen nicht vor Ablauf des oben angegebenen Zeitraumes stattfinden: Die Fällung erfolgt mit einer Lösung, die von radioaktiven Elementen nur ThB enthält, das eine β-Strahlung von geringer Reichweite aussendet. Die β-Aktivität von reinem ThB wächst aber sehr rasch mit der Bildung von ThC, das sehr harte β-Strahlen aussendet und infolge seines raschen Zerfalles auch eine grössere Strahlungsintensität als das ThB besitzt. Der ThC-Gehalt nimmt dabei so lange zu, bis ebensoviel von demselben in der Zeiteinheit zerfällt, als nachgebildet wird. Analoges gilt für das aus dem ThC enstehende ThC'' (Halbwertszeit 3,2 Minuten) das ebenfalls harte β-Strahlen aussendet. Erst wenn das ThB mit seinen Folgeprodukten im radioaktiven Gleichgewicht steht d. h. wenn entsprechend den Zerfallsgeschwindigkeiten die Mengenverhältnisse, in denen sich das ThB und seine Tochterelemente im Präparat befinden, konstant geworden sind, verschwinden die starken Änderungen in der Aktivität; diese vermindert sich nur stetig und langsam in dem Maße, in dem die Gesamtmenge radioaktiver Substanz durch den Zerfall abnimmt. Aus naheliegenden Gründen verlegt man nun alle Aktivitätsmessungen, welche eine Mengenbestimmung zum Ziele haben, in die Periode des laufenden Gleichgewichtes, die sich bei ThB-Präparaten etwa sechs Stunden nach Darstellung derselben einstellt. Da aber, wie gesagt, die Aktivität sich auch in diesem Zustande allmählich ändert, ist es wünschenswert, alle Messungen einer Bestimmungsreihe in möglichst kurzer Zeit auszuführen. Anderenfalls müssen die Ergebnisse rechnerisch auf einen und denselben Zeitpunkt bezogen werden, was allerdings nach Erreichung des radioaktiven Gleichgewichtes leicht geschehen kann[1]).

[1]) Z. B. R. Ehrenberg, Biochem. Ztschrft. **164**, 190 (1925).

Ähnlich wie die Bestimmung der Phosphorsäure kann man mit Hilfe der aktivierten Bleilösung die Bestimmung aller der Anionen vornehmen, die mit Blei schwerlösliche Niederschläge geben: Hydroxyl-Ion, Sulfat-Ion, Carbonat-, Chromat- und Oxalat-Ion. Die Bestimmung anderer Ionen ist prinzipiell stets auf dem Umwege über mehrere Umsetzungen (Fällungen) zu erreichen, indem man den Überschuss an jeweiligem Reagens mit dem nächsten Reagens zurückmisst und die Reihenfolge der Reaktionen so einrichtet, dass der letzte Reagensüberschuss durch Blei ausgefällt werden kann. So versetzt man zur Chloridbestimmung zuerst mit Silbernitratlösung (alle Lösungsmengen natürlich stets genau abgemessen) fällt den Silberüberschuss mit Chromat und den Chromatüberschuss mit der aktivierten Bleilösung. Dabei ist es möglich, durchweg mit Lösungen von nur annähernd bekannter Konzentration zu arbeiten, indem man durch Parallelversuche mit bekannten Chloridmengen eine Eichkurve aufstellt. Man kann aber auch die Konzentrationen der Silbernitrat- und der Chromatlösung auf anderem Wege ermitteln, die Eichkurve für die aktivierte Bleilösung wird dann durch Fällung bekannter Chromatmengen erhalten. Zur Bestimmung des Kaliums fällt man dieses als Kobaltgelb. Der Niederschlag wird gewaschen, mit einem abgemessenen Volumen Kaliumpermanganatlösung oxydiert; der Permanganatüberschuss wird durch eine bestimmte Menge Oxalsäure weggenommen und die hinterbleibende Oxalsäure durch Fällung mit der aktivierten Bleilösung radiometrisch bestimmt [1]).

In vielen Fällen ist es dabei angenehm, als letzte Fällung des eigentlichen Analysenganges eine Bleifällung mit nicht aktivierter Bleilösung anzusetzen und die radiometrische Bestimmung als Bleianalyse im aliquoten Teil des Reaktionsvolumens anzuschliessen. Man gewinnt damit die Möglichkeit, verschiedene Analysenreihen in einer radiometrischen Bestimmungsreihe zusammenzufassen. Die Bleibestimmung erfolgt in der Weise, dass man gemessene Volumina der zu untersuchenden Bleilösung und der aktivierten Bleilösung mischt und hierauf mit einer der zugesetzten aktivierten Bleilösung äquivalenten Menge einer bleifällenden Lösung versetzt, wodurch das Blei im Überschuss bleibt. Da sich das radioaktive Isotop im Verhältnis des Bleies auf Niederschlag und Lösung verteilt, ist die restierende Strahlung der Lösung dem Bleigehalt der Analysenlösung proportional. Man braucht aber die Bleiwerte selbst gar nicht zu ermitteln, sondern bekommt aus den Aktivitätswerten der Eichungsbestimmungen und der eigentlichen Analysen unmittelbar die Tabelle oder Kurve zur Ermittlung des zu bestimmenden Stoffes.

«Als geeignetste Fällung zur abschliessenden radiometrischen Bleibestimmung hat sich die als Bleichromat bewährt, wobei es sich empfiehlt, der fällenden 0,001 n-Kaliumchromatlösung etwas Kochsalz zuzufügen.

[1]) R. Ehrenberg, Biochem. Ztschrft. **197**, 470 (1928).

Die Fällung erfolgt dann sehr gut und gleichmäßig, wie vielfache Parallelbestimmungen gezeigt haben.

So wird, wie an anderer Stelle [1]) beschrieben ist, die Stickstoffbestimmung in der Weise ausgeführt, dass das im Quarzapparat destillierte Ammoniak in einem mit 5 *ccm* 0,001 n-Bleinitratlösung (nicht aktiv) beschickten 10 *ccm*-Kölbchen aufgefangen wird. Nach Auffüllung auf 10 *ccm* und Abzentrifugieren des Bleihydroxydes wird die radiometrische Bestimmung in der Weise angeschlossen, dass zu 1 *ccm* der Lösung 0,5 *ccm* ThB-haltige 0,001 n-Bleinitratlösung und 0,5 *ccm* 0,001 n-Kaliumchromatlösung gegeben werden: nach dem Zentrifugieren erfolgt die Aktivitätsbestimmung in 1 *ccm*. Geeicht wird in Parallelansätzen mit Destillation aus 0,001 n-Ammonchloridlösung dergestalt, dass die gefragten Werte von den Chlorammoniumwerten eingegabelt werden».

Nach den hier angedeuteten Richtlinien sind auch Formoltitrationen [2]). die Bestimmung des Kohlenstoffes in organischen Substanzen in Verbindung mit der Verbrennung auf nassem Wege [2]) und Untersuchungen über die Adsorption [3]) ausgeführt worden. Prinzipiell abweichend gründen sich dagegen die direkte radiometrische Bestimmung des Calciums [4]) und des Eisens [5]) auf die Fällungsregel von K. Fajans u. F. Paneth [6]): Ein Radioelement wird auch dann mit einem in der Lösung desselben gebildeten Niederschlag, mit dessen Anion es ein schwerlösliches Salz gibt, mit niedergerissen, wenn das Löslichkeitsprodukt für das Salz des Radioelementes nicht erreicht (überschritten) wird. Nach F. Paneth ist dabei Isomorphismus keine Bedingung für das Mitreissen minimaler Mengen. Es soll sich vielmehr um einen Fall von besonderer polarer Absorption handeln, die dahin wirkt, dass das chemisch analytische Verhalten kleinster Stoffmengen den chemischen Reaktionen des in wägbaren Mengen vorhandenen Elementes vollkommen ähnlich wird.

R. Ehrenberg versetzt also 1 *ccm* der Calciumlösung mit einem Kubikzentimeter der aktivierten Bleilösung und dann mit 0,5 *ccm* gesättigter Ammonoxalatlösung. Nach dreistündigem Stehen wird zentrifugiert und in 1 *ccm* der klaren Lösung die restierende Aktivität bestimmt. Bezieht man die Aktivitäten auf die Aktivität des Leerversuches (= 100), so zeigen die Eichkurven in roher Annäherung den Verlauf von rechtwinkligen Hyperbeln (Volum-Druckkurve der Gase). Die Befürchtung, dass bereits die geringsten Mengen Calciumoxalat alles aktivierte Blei mit niederreissen könnten, erwies sich als unbegründet.

---

[1]) R. Ehrenberg, Ztschrft. f. d. ges. exp. Medizin **56**, 466 (1927). — [2]) R. Ehrenberg. Biochem. Ztschrft. **197**, 472 (1928). — [3]) R. Ehrenberg, ebenda **183**, 68 (1927). — [4]) R. Ehrenberg, ebenda **164**, 183 (1925). — [5]) R. Ehrenberg, ebenda **197**, 470 (1928). — [6]) K. Fajans mit P. Beer und mit F. Richter, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 3486 (1913) und **48**, 700 (1915). — K. Horovitz und F. Paneth, Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl. **123**, 1819 (1914).

Die allgemeine Anwendung des bei der Calciumbestimmung benutzten Prinzipes scheint auf Schwierigkeiten zu stossen. Neuere Forschungen führten O. Hahn[1]) zur Aufstellung der folgenden Sätze: 1. «Ein Element wird aus beliebig grosser Verdünnung mit einem krystallisierenden Niederschlag dann mitgefällt, wenn es in das Krystallgitter des Niederschlages eingebaut wird, also Mischkrystalle mit den Ionen des krystallisierenden Niederschlages bildet. Trifft dies nicht zu, dann bleibt das Element im Filtrat, auch wenn seine Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters in dem betreffenden Mittel beliebig schwer löslich ist. 2. Ein Element wird aus beliebig grosser Verdünnung an einem Niederschlage (Adsorbens) dann adsorbiert, wenn dem Niederschlage eine der Ladung des zu adsorbierenden Elementes entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt worden und die zu adsorbierende Verbindung in dem vorliegenden Mittel schwer löslich ist.»

Da nun nach O. Hahn die Neigung zur Adsorption von der Aufladung des Niederschlages abhängt und diese z. B. mit der Wasserstoffionenkonzentration und der Gegenwart von anderen Lösungsgenossen wechselt, dürften vorwiegend die Fälle, in denen Mischkrystallbildung eintritt, der analytischen Auswertung einfach zugänglich sein.

Abschliessend könnte bemerkt werden, dass ein Vorzug der radiometrischen Mikroanalyse darin besteht, dass die Niederschläge in der Regel nicht weiter verarbeitet zu werden brauchen, ja überhaupt nicht für die Messung benötigt werden. Es entfällt damit das Sammeln und Auswaschen derselben. Auch ist es deshalb fast durchweg statthaft, das Reaktionsprodukt (Niederschlag) vor der Fällung in Substanz zuzusetzen und die Lösung an demselben zu sättigen, so dass auch geringste Mengen der zu fällenden Ionen quantitativ ausgefällt werden können.

Der Erscheinung, dass das aktivierte Blei an den Glaswänden der Gefässe und Pipetten adsorbiert oder ausgefällt wird, begegnet R. Ehrenberg durch vorhergehendes Auskochen aller verwendeten Glasgefässe mit konzentrierter Bleilösung. Die Fehler, die man bei der Abmessung der Flüssigkeitsvolumina begeht, sind leicht in der Grössenordnung der Fehler der Aktivitätsbestimmung (0,1 % relativ) zu halten.

Die radiometrische Mikroanalyse benötigt nur Bruchteile von Milligrammen an den zu bestimmenden Stoffen, um befriedigende Zahlen zu erhalten. Doch sei auch auf einen Nachteil hingewiesen, auf die zur Zeit noch häufig bestehende Notwendigkeit, eine grössere Zahl von Parallelbestimmungen auszuführen. A. Benedetti-Pichler.

Ein Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung, das auf Übersättigung bei Trübungstitrationen beruht, beschreiben Fr. L. Hahn und K. Brunngässer[2]). Der bisher dem Trübungsverfahren

[1]) Nach Versuchen mit O. Erbacher und Frl. N. Feichtinger, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 2014 (1926). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **153**, 88 (1926).

anhaftende grundsätzliche Fehler, dass zur Aufhebung der Übersättigung das Löslichkeitsprodukt in der gesamten Lösung erheblich überschritten werden muss, ehe eine Trübung beobachtet werden kann, wird nach diesem neuen Verfahren dadurch vermieden, dass ein sehr kleiner Tropfen der einen Lösung in ein ihm gegenüber sehr grosses Volumen der anderen gebracht wird, wodurch eine stark lokale Übersättigung entsteht, die zur Keimbildung und nach Umschütteln der Lösung zu einer Gesamttrübung führt. Bei Bariumcarbonat stimmt der mit dieser Abänderung ermittelte Wert sehr gut mit anderen Bestimmungen überein.

Die praktische Ausführung geschieht folgendermaßen. Zu der im Titriergefäss befindlichen Grundlösung (bis zu 50 *ccm* im Erlenmeyerkolben von 100 *ccm* Inhalt, bei grösserem Volumen schmale Bechergläser) wird nach je 7—8 Sekunden aus einer Bürette ein Tropfen Titrierlösung gegeben, bis an der Diffusionszone eine sichtbare Trübung auftritt. Darauf wird nach jedem Zutropfen und kurzem Stehen von 5 Sekunden kräftig umgeschwenkt und beobachtet, ob sich die Gesamtlösung im Laufe einer Minute trübt. Hierdurch ist eine sehr sichere Entscheidung möglich. Die Beleuchtung des Titriergefässes erfolgt seitlich durch Glühlampe und Sammellinse. H. Neheim.

Korrekturen für die Bestimmung von Ionenkonzentrationen in sehr verdünnten Hydroxydlösungen hat E. Laue[1]) ausgearbeitet. Bei der Bestimmung von Ionenkonzentrationen in sehr verdünnten Hydroxydlösungen ist die im Leitfähigkeitswasser enthaltene Kohlensäure zu berücksichtigen, da sie eine positive Korrektur an der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit bedingt. Die Berechnung dieser Korrektur wird folgendermaßen durchgeführt. Bedeutet $\varkappa_x$ die gesuchte wahre spezifische Leitfähigkeit, $\varkappa_e$ die spezifische Leitfähigkeit, die durch den Versuch ermittelt wird, $\varkappa_w$ die Leitfähigkeit des Wassers und $\Delta_\varkappa$ die Leitfähigkeitsänderung, die auf Grund innerer Umsetzungen erfolgt, so ist

$$\varkappa_x = \varkappa_e - \varkappa_w + \Delta_\varkappa$$

Bei Hydroxydlösungen mit Bodenkörper wird die Leitfähigkeitskorrektur sehr klein, da die Fehlerquellen fast restlos eliminiert werden. Dagegen muss für die Bestimmung des Hydroxydkations eine stark negative Korrektur hinzugefügt werden, die umgekehrt proportional der Löslichkeit des Hydroxyds verläuft. Zahlenbeispiele für die Löslichkeitsprodukte 10^{-6}, $1{,}39.10^{-8}$, 10^{-10} und 10^{-12} sind im Original ersichtlich, ebenso eine Bestimmung der Löslichkeit von Silberoxyd nach 4 Methoden. H. Neheim.

Über den Einfluss der Konzentration der Wasserstoffionen auf die Verdrängung des Kupfers aus Lösungen bei hohen Drucken und

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **165**, 305 (1927).

Temperaturen berichten W. Ipatiew und W. Ipatiew jr.[1]). Bei Kupferformiat und -acetat gelingt es, bei gewissen Temperaturen und Drucken einen Zerfall ihrer Anionen unter Bildung von Wasserstoff zu bewirken, wodurch Kupferoxydul oder metallisches Kupfer zur Abscheidung gebracht wird. Es hat sich gezeigt, dass Kupferoxydul sich nur bei geringen Konzentrationen der Wasserstoffionen bildet und dass bei gewissen Temperaturen aus neutralen Kupferformiatlösungen unter Wasserstoffdruck metallisches Kupfer nicht zu erhalten ist, da die Reduktion bei der Oxydulstufe stehen bleibt. Einzelheiten über die notwendigen Temperaturen und Drucke sind im Original zu ersehen. Die Einwirkung des Wasserstoffs auf Kupfersalze wurde in den Temperaturgrenzen 90—180° untersucht, der Wasserstoffdruck schwankte zwischen 0 und 150 Atmosphären, der Säuregehalt war 0—12,5-normal.
H. Neheim.

Eine Methode zur Bestimmung der Gegenwart oder Abwesenheit komplexer Salze oder Ionen in verdünnten wässerigen Lösungen teilen W. H. Patterson und J. Duckett[2]) mit. Die Erhöhung der kritischen Lösungstemperatur von Wasser und Phenol durch Salzzusatz ist von der Salzkonzentration abhängig und setzt sich additiv aus den Beträgen der einzelnen Ionen zusammen; bei der Komplexbildung aus Salzpaaren ist die gefundene kritische Lösungstemperatur demnach tiefer als die berechnete. Keine Komplexbildung konnte beobachtet werden bei folgenden Salzpaaren: LiCl-KCl, NaCl-KCl, $MgSO_4$-KCl, $MgSO_4$-K_2SO_4, Na_2SO_4-$MgSO_4$; Kaliumsulfat in Gegenwart von Aluminium- oder Chromsulfat ergab dagegen Komplexbildung zu Alaunmolekülen.
H. Neheim.

Quantitative Trennungen und Bestimmungen durch Verflüchtigung mittels Salzsäuregas, insbesondere eine quantitative Bestimmung des Oxydgehaltes von Aluminiumlegierungen haben G. Jander und W. Brösse[3]) ausgearbeitet. In einem Kippschen Apparat erzeugtes Salzsäuregas wird zur Entfernung der letzten Spuren Luftsauerstoff mit Wasserstoff gemischt, über glühenden Platinasbest geleitet, sorgfältig mit Calciumchlorid und Schwefelsäure getrocknet und in ein Rohr von etwa 35 *ccm* Länge und 18 *mm* Durchmesser geleitet, in dem sich in einem Quarzschiffchen etwa 1 *g* der zu untersuchenden Aluminiumlegierung befindet. In das Rohrende ist ein Jenaer Glasfilter eingesetzt. Nach sorgfältigem Ausspülen der gesamten Apparatur wird das Rohr durch einen Reihenbrenner auf etwa 220° erhitzt, wodurch das elementare Aluminium, bezw. Silicium als Aluminium, bezw. Siliciumchlorid in die Vorlage destillieren, während Magnesiumchlorid durch das Filter oder ein elektrisches Feld zurückgehalten wird. Nach Wechseln der Vorlage wird nunmehr das Eisen im Chlorstrom überdestilliert. Im

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 1982 (1927). — [2]) Journ. of Chem. Soc. (London) **127**, 624 (1925). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 702 (1928).

Schiffchen bleibt darauf nur das in der Legierung enthaltene Aluminiumoxyd zurück, das gewogen wird. Dessen Mengen betragen durchschnittlich bei Handelsaluminium 0,1 %. Eingehende Versuche der Verfasser haben nun gezeigt, dass die angegebene Trocknung des Salzsäuregases vollkommen genügt und die gemäß der Wasserdampftension noch enthaltenen Feuchtigkeitsspuren, bei 10 Liter Gasdurchgang etwa 0,03 *mg* Wasser, keinen Einfluss auf die Versuchsergebnisse zeigen. Mit dieser Methode ist es möglich, den Aluminiumoxydgehalt von Aluminiumlegierungen mit mehr als 0,02‰ Oxyd einwandfrei zu bestimmen. Dabei empfiehlt es sich, zwecks Erreichung einer genügenden Genauigkeit das zurückgebliebene Oxyd mittels der Mikrowaage zu bestimmen.
H. Neheim.

Einen Apparat zur ununterbrochenen Extraktion auch sehr wärmeempfindlicher Körper hat H. Mann[1]) beschrieben. Das Prinzip dieser Neukonstruktion ist das Arbeiten im Vakuum, wodurch die Extraktion bei erheblich tieferer Temperatur vorgenommen werden kann. Am oberen Ende eines Rundkolbens, der die Extraktionsflüssigkeit enthält, befindet sich horizontal, etwas schräg geneigt, ein Wasserkühler, der die Dämpfe kondensiert und in ein weiteres Gefäss, das die Extraktionshülse enthält, eintropfen lässt. Aus letzterem führt ein Überlauf die Flüssigkeit durch ein seitlich am Hals des Kölbchens befindliches Rohr in den Kolben zurück.
H. Neheim.

Dialyse. Über den Einfluss der Temperatur auf die Dialysiergeschwindigkeit hat M. Neidle[2]) berichtet. Da die Dialyse in ihrer Geschwindigkeit von der Natur der verwendeten Membran, von deren Flächeninhalt, der sich mit Flüssigkeit in Berührung befindet, vom Konzentrationsunterschied und der Temperaturdifferenz abhängig ist, schlägt der Verfasser vor, die zu dialysierende Flüssigkeit möglichst warm zu halten, das destillierte Wasser dagegen kalt anzuwenden und so den notwendigen Temperaturunterschied zu erhalten. Die Lösung wird z. B. in einem Becherglas von 2 *l* Fassungsvermögen auf einer Temperatur von 70—90° gehalten; in diese Lösung wird ein Pergamentpapierbeutel von 1 *l* Inhalt eingehängt, durch den dauernd ein Strom von kaltem destillierten Wasser fliesst.

Einen einfachen Laboratoriumsapparat zur Elektrodialyse beschreiben W. Fuchs und E. Hansig[3]). Er besitzt gegenüber den allgemein üblichen Dreizellenapparaten den Vorteil, dass der Mittelraum der Zelle leicht auswechselbar ist und für sich allein entfernt werden kann. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem gläsernen Ring von 8 *cm* Durchmesser und 4 *cm* Breite; zum Einfüllen der Substanz ist die Wandung des Ringes mit einer kreisrunden Öffnung von etwa 1 *cm* Durchmesser versehen. Zur Dialyse wird der Glasring auf beiden Seiten

[1]) Journ. of Biol. Chem. **44**, 207 (1920); durch Chem. Zentrbl. **92**, II. 533 (1921). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1270 (1916). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58**, 1323 (1925).

mit einem Stück Pergamentpapier überzogen. Zur Aufnahme der Dialysiertrommel dient ein Büchnertrichter, dessen Durchmesser nur wenig grösser als der des Ringes sein darf und durch den Wasser oder eine andere Flüssigkeit kontinuierlich fliesst. Parallel zu den Pergamentpapiermembranen werden die Elektroden eingesetzt.

Theoretische Betrachtungen über die Methoden der Dialyse und Ultrafiltration und über die Entwicklung der einzelnen Begriffe finden sich bei H. Rheinboldt[1]), auf die verwiesen wird.

Eine neue Methode zur Dialyse kleiner Flüssigkeitsvolumina stammt von R. W. Wood[2]). Auf eine kleine, drehbar angeordnete Glasplatte werden einige Tropfen Kollodium aufgebracht, scheibenförmig ausgezogen und darauf die erhaltene Scheibe vorsichtig abgelöst. Diese schwimmt auf Wasser nach Art einer Wasserrose mit völlig trockener Oberfläche und ist imstande, mehrere Tropfen der zu dialysierenden Flüssigkeit zu tragen. Beim Verdünnen des Kollodiums mit Äther-Alkohol erhält man einen sehr schnell wirkenden Dialysator, mit Äther allein hergestellte Membranen dialysieren dagegen nur sehr langsam.

Versuche über die Dialysegeschwindigkeit verschiedener organischer und anorganischer Substanzen und die Beeinflussung derselben durch Säuren und Basen hat Y. Terada[3]) durchgeführt. Zu vergleichenden Untersuchungen über die Dialysegeschwindigkeit eignen sich besonders gut Pergamentpapierhülsen wegen ihrer relativen Unveränderlichkeit. Der Verfasser vergleicht etwa 30 organische und anorganische Substanzen auf ihre Dialysegeschwindigkeit mit der von Kochsalzlösungen. Die Geschwindigkeit geht im allgemeinen mit der Grösse des Diffusionskoeffizienten parallel, nur bei Stoffen mit relativ schwer beweglichen Anionen oder Kationen ergeben sich Differenzen, die darauf hindeuten, dass zu dem Diffusionsvorgang noch besondere Kräfte der verwendeten Membran hinzu kommen. Bedeutenden Einfluss auf die Dialysegeschwindigkeit von Elektrolyten kann deren Reaktion haben, und zwar so, dass Steigerung des p_H-Wertes die Dialyse von Anionen, Verminderung der p_H-Zahl die Dialyse von Kationen beschleunigt. Ob es sich bei der Beeinflussung der Membran durch den p_H-Wert um capillarelektrische Erscheinungen handelt, kann nicht sicher entschieden werden, da auch Versuche mit anderen die Membran aufladenden Ionen kein klares Bild ergeben. Bei Farbstoffen gehen die Änderungen der Dialysegeschwindigkeit mit der Veränderung des p_H-Wertes den Veränderungen der Adsorption parallel. In der Zeiteinheit durch die Membran hindurchtretende Substanzmengen steigen in ihrem absoluten Wert mit der Anfangskonzentration, sind aber relativ zur Anfangskonzentration von dieser nahezu unabhängig. Durch Zusatz von Neutralsalzen werden sowohl Dialysegeschwindigkeit wie Diffusionsgeschwindigkeit von Säuren und

[1]) Kolloid-Ztschrft. **37**, 387 (1926). — [2]) Journ. Physical. Chem. **27**, 565 (1923). — [3]) Ztschrft. f. physik. Chem. **109**, 199 (1924).

Basen beschleunigt. Lässt man dagegen zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Anion oder Kation gegeneinander dialysieren, so wird der Austausch verlangsamt und die Geschwindigkeiten werden mehr oder weniger ausgeglichen.

Ähnliche Beiträge zur Kenntnis der Dialyse gibt H. Brintzinger[1]). Die Kurve über den zeitlichen Verlauf einer Dialyse in bezug auf ein quantitativ diffundierbares Ion oder Molekül verläuft nicht in einer geraden, die Abszisse früher oder später schneidenden Linie, sondern anfangs sehr schnell, dann immer langsamer abfallend und zum Schluss asymptotisch. Diese Kurven besitzen eine grosse Ähnlichkeit mit anderen für physikalische Vorgänge, bei denen ein allmähliches Abklingen stattfindet. Die Gleichung für die Dialyse, die eine Exponentialfunktion darstellt, lautet $c_t = c_o \cdot e^{-\lambda t}$, in der c_o die Anfangskonzentration, c_t die Konzentration nach der Zeit t, e die Basis des natürlichen Logarithmus und λ eine von der spezifischen Oberfläche abhängige Konstante angeben. Eine grosse Anzahl von Versuchen ergab in der Tat, dass die Dialysen sämtlich einen Verlauf nehmen, der dem von dem angeführten Gesetz verlangten sehr nahe kommt.

Zieht man die oben erwähnte Gleichung $c_t = c_o \cdot e^{-\lambda t}$ von $c_o = c_o$ ab, so erhält man

$$c_o - c_t = c_o - c_o \cdot e^{-\lambda t},$$

worin $c_o - c_t$ der nach der Zeit t durch die Membran diffundierten Elektrolytmenge entspricht. Nach Differenzieren erhält man

$$\frac{d\,(c_o - c_t)}{d\,t} = \lambda \cdot c_o \cdot e^{-\lambda t}$$

$$\frac{d\,(c_o - c_t)}{d\,t} = \lambda \cdot c_t.$$

Hierin bedeutet $\frac{d\,(c_o - c_t)}{d\,t}$ die Dialysiergeschwindigkeit, d. h. die Abhängigkeit der die Membran passierenden Elektrolytmenge von der Zeit. t errechnet sich dann wie folgt:

$$t = \frac{-(\log c_t - \log c_o)}{\log e \cdot \lambda}$$

demnach ist λ der Zeit umgekehrt proportional. Es ergibt sich weiter, dass die nach der Zeit t erreichte Konzentration c_t eine Exponentialfunktion der spezifischen Oberfläche des verwendeten Dialysators darstellt.

Ein neues Modell eines Schnelldialysators stammt von A. Gutbier † und R. Fahr[2]). Er erfüllt die Forderung, dass die Apparatur möglichst grosse Dialysiergeschwindigkeit gewährleistet, die Innenflüssigkeit mit möglichst geringer Oberfläche an die Aussenluft grenzt, die spezifische Oberfläche demnach möglichst gross bleibt und die des Sterndialysators bei weitem übertrifft. Es ist der Mineralchemie

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **168**, 145 (1928). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **157**, 345 (1926).

A. G. geschützt und durch die Firma Wagner & Munz in München beziehbar. Vorschriftsmäßig dazu bearbeitete Pergamentpapiersäckchen werden von Schleicher & Schüll geliefert. Weitere Einzelheiten hierüber finden sich bei A. Gutbier† und A. Mayer[1]) und bei A. Gutbier†, J. Huber und W. Schieber[2]).

Untersuchungen über Gleitdialyse hat H. Thoms[3]) veröffentlicht. Diese ist ebenfalls eine Art Schnelldialyse und beruht auf dem Prinzip, dass beim Hinübergleiten der zu dialysierenden Flüssigkeit über die Membran des in Bewegung gesetzten Dialysators eine erhebliche Beschleunigung der Dialyse erzielt wird. Ordnet man die Dialysierscheibe nicht in der Richtung der Antriebswelle, sondern senkrecht dazu an, so ruhen die Flüssigkeiten auf den Gefässwandungen der Umhüllungsgefässe und bei der Umdrehung der Welle bewegt sich die Dialysierscheibe durch die in Ruhe befindlichen oder nur schwach bewegten Flüssigkeiten, hat daher nicht deren Druck auszuhalten, wodurch ein Zerreissen der Membran vermieden wird. Ebenso wird sich bei schlammhaltigen Materialien der Schlamm sich nicht auf die Membranen legen, sondern an den Gefässwandungen haften bleiben. Die Dialysiergeschwindigkeit wird somit um etwa das Doppelte gesteigert, wie aus den im Original beschriebenen Versuchen ersichtlich ist. H. Neheim.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Halogene. Zur Identifizierung und zum Nachweis von Jodiden und Bromiden nebeneinander empfiehlt Gyula Mikó[4]) die Verwendung von 3%igem H_2O_2 und 5 n-HCl oder 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung und 5 n-HCl. Jodide können von beiden Reagenzien, Bromide in verdünnten Lösungen nur von dem zweiten nachgewiesen werden. Ein durch Jodide verunreinigtes Bromid prüft man also mit dem ersteren. Die Reaktionen sind sehr empfindlich.

Zur schnellen quantitativen Bestimmung von Chlor in Gegenwart von Brom verfährt A. Petrowski[5]) wie folgt. Zweimal je 100 *ccm* der Cl und Br enthaltenden Lösung werden mit einem Überschuss von $AgNO_3$-Lösung bekannten Titers ausgefällt; in dem einen Filtrat wird der Überschuss an $AgNO_3$ mit HCl niedergeschlagen. Die Differenz dieses letzteren Niederschlages und der dem angewendeten $AgNO_3$ entsprechenden Menge AgCl, multipliziert mit 4,2241, gibt die gefällte Menge AgBr. Wird diese von der Niederschlagsmenge aus derjenigen Lösung, deren überschüssiges $AgNO_3$ nicht gefällt wurde, abgezogen, so ergibt sich die Menge AgCl.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **121**, 215 (1922); vergl. diese Ztschrft. **62**, 140 (1923). — [2]) Chem. Ztg. **47**, 109 (1923); vergl. diese Ztschrft. **62**, 141 (1923). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **51**, 42 (1918). — [4]) Ber. Ungar. pharmaz. Ges. **3**, 115 (1927); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 1555 (1928). — [5]) Journ. chem. Ind. (russ.) **4**, 996 (1927); durch Chem. Zentrbl. **99**, II, 172 (1928).

Wie man leicht sieht, ist hier nicht nur wie bei jeder indirekten Analyse eine Trennung der Halogene, sondern die bei der indirekten Analyse sonst unentbehrliche chemische Umwandlung von AgBr in AgCl vermieden. Durch die Fällung auch des überschüssigen $AgNO_3$ und den Abzug des gesamten Silbers als AgCl wird auf rein rechnerischem Wege das AgBr in AgCl verwandelt. Da die Gewichtsdifferenz beider Halogenide je Mol 44,46 *g* beträgt, kommt auf jedes Gramm der Gewichtsdifferenz: $\frac{AgBr}{44,46} = 4,2241\,g$ AgBr. Demnach ist die errechnete Gewichtsdifferenz mit diesem Faktor zu multiplizieren. Die so ermittelte Menge AgBr wird dann von der Summe AgCl + AgBr abgezogen und ergibt ersteres.

Das Verfahren, welches die leicht erfüllbare Voraussetzung des Vorhandenseins einer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt bedingt, dürfte geeignet sein, die anderen Methoden der indirekten Analyse zu verdrängen. Angaben über seine Genauigkeit fehlen allerdings im Referat.

Die Bestimmung löslicher Jodide nach dem Verfahren von H. Ditz und B. M. Margosches[1]) stösst gelegentlich auf Schwierigkeiten. Das Verfahren besteht bekanntlich darin, dass ein gemessener Überschuss von KJO_3 zur salzsauren Lösung des Jodids gegeben wird, wodurch Jod in Freiheit gesetzt wird. Nach Zusatz von $CaCO_3$ wird bis zur Farblosigkeit gekocht, nach dem Abkühlen und Ansäuern KJ zugefügt, das in Freiheit gesetzte Jod mit $Na_2S_2O_3$ titriert und so der unverbrauchte Jodatüberschuss gemessen. Wird nun bei diesem Verfahren die Salzsäurekonzentration irgendwie zu hoch, so wird Jodat zersetzt, und zwar unter Chlorjodbildung.

J. F. Spencer und M. Llewellyn Smith[2]) haben daher in zahlreichen Versuchen eine Säure ausfindig gemacht, die in den verschiedensten Konzentrationen das Jodat nicht angreift. Es ist Phosphorsäure und ihre Verwendung erübrigt den Zusatz von Calcit zum Auskochen des Jods. Man fügt somit zur Jodidlösung einen gemessenen Überschuss der Standardjodatlösung, nachdem man vorher ungefähr 20 *ccm* einer angenähert 2 n-Phosphorsäurelösung zugegeben hat. Alsdann kocht man bis zur Farblosigkeit, kühlt ab, setzt 1 bis 2 *g* KJ hinzu und misst das freigemachte Jod mit Thiosulfat.

Die auf diese Weise erzielten Resultate stehen in gutem Einklang mit den zu erwartenden.

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Jodiden in «Jodiertem Salz», das also in der Hauptsache aus NaCl besteht, verfährt J. T. Dunn[3]) wie folgt.

50 *g* der Probe werden in 250 *ccm* Wasser gelöst und mit wenigen Tropfen einer im Laboratorium gebräuchlichen Natriumhypochloritlösung

[1]) Chem. Ztg. **28**, 1191 (1904); vergl. diese Ztschrft. **44**, 395 (1905). — [2]) Analyst **52**, 270 (1927). — [3]) Analyst **53**, 211 (1928).

und darauf mit 1 bis 5 *ccm* 40%iger Phosphorsäurelösung versetzt. Nun wird das freigemachte Chlor durch Kochen ausgetrieben, was in wenigen Minuten geschehen ist. Nach dem Abkühlen werden 1—2 *ccm* 1%iger KJ-Lösung zugegeben und das freigewordene Jod wird mit 0,005 n-Thiosulfatlösung titriert.

Das Hypochlorit oxydiert vorhandene Jodide zu Jodat, das Chlor wird aus der sauren Lösung ausgetrieben, ohne dass das Jodat durch die Phosphorsäure zerstört wird (s. obiges Referat) und das nunmehr zugegebene Jodid setzt die sechsfache Menge des ursprünglich vorhandenen Jods in Freiheit. Dies bildet die Grundlage für die Berechnung. Es empfiehlt sich, mit den zu verwendenden Reagenzien einen blinden Versuch zu machen.

Die Bestimmung aller drei Halogenide — Jodide, Bromide und Chloride nebeneinander — durch Titration mit $AgNO_3$ ist bekanntlich eine Frage, deren Lösung insbesondere durch die elektrometrische Indikation weitgehend herbeigeführt wurde[1]). Vorher scheiterten die Versuche an der Schwierigkeit der Indikation und der Bildung fester Lösungen der verschiedenen Silberhalogenide miteinander.

Gleichwohl ist ein Verfahren von Interesse, welches die Titration ohne Anwendung irgendwelcher komplizierterer Apparate ermöglicht, also mit Mitteln, die sich in jedem Laboratorium befinden.

Es wird beschrieben von O. Chick[2]) und nahezu gleichzeitig von H. Baines[3]). Nach dem ersteren erfolgt die Indikation für die Jodidtitration mit Hilfe von Nitritstärkepapier, auf welches ein Tropfen der salpetersauren Lösung gespritzt wird und welches Jodstärke zeigt, solange noch J' vorhanden ist. Zur Bereitung des Papiers wird eine Lösung von 10 *g* $NaNO_2$ in 20 *ccm* heissen destillierten Wassers zu 50 *ccm* einer 2%igen Stärkelösung gegeben. Das mit dieser Lösung getränkte Filtrierpapier wird im Dampftrockenschrank getrocknet. Auf diesem Papier zeigt eine angesäuerte 0,000125 n-KJ-Lösung einen blauen Flecken. Mit Silbernitrat tritt nur eine schwache gelbliche Opalescenz auf. Solches Papier hält sich sehr gut und behält seine Empfindlichkeit sogar während dreier Jahre bei Aufbewahrung in verschlossener Flasche.

Eine gleich gute Indikation für die Bromidfällung wurde nicht gefunden. Versuchsweise wurde an eine gesättigte Lösung von AgCl in Ammoniak gedacht, wovon 2—3 Tropfen auf Zusatz eines Tropfens einer KBr-Lösung, enthaltend $5 \cdot 10^{-7}$ *g* KBr, einen deutlich erkennbaren Niederschlag gaben, während zum gleichen Zweck die 250fache Menge an KCl nötig war. Bei der Titration jedoch versagte diese Indikation wegen der Löslichkeit des AgBr in KCl, so dass zu viel $AgNO_3$ verbraucht wurde.

---

[1]) s. Erich Müller, Die elektrometrische Maßanalyse. 4. Aufl., S. 104 u. f. (1926). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **46**, 327 T (1927). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **46**, 381 T (1927).

Wurde die Titration dagegen nach der Jodidfällung in ammoniakalischer Lösung ausgeführt, so liess sich ein Endpunkt wie folgt feststellen.

Zu der Lösung wird ohne Filtration des Jodidniederschlages Ammoniak gegeben; es wird zunächst weiter titriert, bis der Niederschlag von AgBr sich unter häufigem Schütteln zusammenballt und die Flüssigkeit weniger milchig erscheint. Darauf wird langsam weiter zugegeben, bis der entstehende Niederschlag in der langsam rotierenden Flüssigkeit sich wieder auflöst und die Lösung klar wird. Dies ist der Endpunkt für die Bromidfällung. Durch Zusatz von 4 *ccm* HNO_3 (D 1,420) wird angesäuert und 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung im Überschuss zugesetzt und dieser nach Filtration gemäß der Volhardschen Methode zurückgemessen.

Bei der Ausführung geht man von 0,5 *g* des Salzgemisches aus, löst in einem konischen Kolben in 20 *ccm* H_2O auf und säuert mit 10 *ccm* 10%iger Salpetersäure an. Sollte hierbei Gelbfärbung — durch freigemachtes Jod infolge eines Gehaltes von HNO_2 der Salpetersäure — auftreten, so setzt man 1—2 Tropfen schweflige Säure oder ein Körnchen Sulfit zu. Alsdann titriert man mit 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung bis zum Ausbleiben der Nitrit-Stärkereaktion, womit der Jodidgehalt bestimmbar ist. Das Reagenspapier gibt man zur Lösung, schüttelt gut um und belässt es eine Minute darin. Das Nitrit setzt wiederum Jod in Freiheit, welches, wie oben, durch den Zusatz von schwefliger Säure gebunden wird. Alsdann verdünnt man auf 80 *ccm* mit Wasser, fügt 10 *ccm* 10%iges Ammoniak (D 0,959) zu und verfährt weiter, wie oben beschrieben. Die ganze Operation dauert etwa eine Stunde und benötigt nur eine Filtration.

Die mitgeteilten Analysenresultate sind sehr befriedigend und erstrecken sich auf Gemische im Verhältnis KJ : KBr : KCl = 1 : 1 : 1 bis 5 : 2 : 1. Für die Bestimmung von Spuren Chlorid wird die Methode von R. M. Caven[1]), für die des Bromids das Verfahren von A. J. Jones[2]) empfohlen.

Ist der Jodidgehalt nicht bekannt, so empfiehlt es sich, ihn in einem Vorversuch angenähert zu bestimmen.

Durch die Mitteilung von Chick offenbar veranlasst, gibt H. Baines[3]) eine ähnliche Ausführungsform bekannt. Sie unterscheidet sich von der ersteren durch den Gebrauch von Schwefelsäure statt der Salpetersäure und somit der Umgehung des Auftretens von freiem Jod und durch die Verwendung einer auf KJ eingestellten $AgNO_3$-Lösung und einer 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung, da es sich um die Bestimmung von 0,005 bis 0,015 *g* KJ handelt. Endlich erfolgt die Endpunktsanzeige für Bromid dadurch, dass nach der Jodidtitration mit einem geringen Überschuss von halogenidfreiem $CaCO_3$ neutralisiert und die Titration nach Mohr zu Ende geführt wird. Sie gibt die Summe Bromid und Chlorid an, wenn solches zugegen ist.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 505 (1909). — [2]) Year-book Pharm. 1921, S. 365. — [3]) a. a. O.

Bei Präparaten für photographische Zwecke, um deren Gehaltsbestimmung es sich hier handelt, liegt das Verhältnis Jodid : Bromid gewöhnlich zwischen 1 und 7 %; in diesem Fall darf die Acidität der Lösung eine gewisse Grenze nicht unterschreiten. Sie darf nicht kleiner als 0,06 normal sein. Bei Abwesenheit von KBr wird AgJ von Nitrit und H_2SO_4, selbst wenn diese normal ist, nicht angegriffen.

Bei der Bestimmung von 0,1 bis 0,2 *g* KBr-KJ-Mischung 100 : 1 beträgt die höchst zulässige Acidität 0,1 normal. A. Schleicher.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Mit der Verfälschung des für Nahrungszwecke bestimmten, handelsüblichen Caseins befasst sich M. Fouassier[1]). Er weist zunächst darauf hin, dass man entsprechend der Gewinnung drei Arten von Casein unterscheidet, und zwar 1. das aus frischer Magermilch mit Hilfe von Labferment gefällte Casein, 2. das Säurecasein, das durch anorganische oder organische Säuren zum Koagulieren gebracht wird, und schliesslich 3. das Milchsäurecasein, das aus Magermilch mit Hilfe der natürlichen Säuerung und anschliessender Erhitzung gewonnen wird. Der Herstellung entsprechend sind Aschengehalt, Kalk- und Phosphorsäuregehalt in den drei Produkten verschieden, was aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

	Lab-casein %	Säure-casein %	Milchsäure-casein %
Aschengehalt	10,64	7,14	2,62
Kalkgehalt	3,70	2,68	0,26
Phosphorsäuregehalt	2,98	2,45	1,27

Die Verschiedenheit des Gehaltes ist erklärlich, wenn man bedenkt, dass das Casein in der Milch als Caseincalcium vorliegt, das bei der Behandlung mit Säure teilweise zerlegt wird, unter Bildung freier Caseinsäure. Das für Nahrungszwecke bestimmte Casein wird nach der Ausfällung durch Säuren mit einer geringen Menge Natriumbicarbonat behandelt, damit die Wasserlöslichkeit beibehalten, bezw. wiedergewonnen wird. Verfasser macht darauf aufmerksam, dass mitunter als Nährcasein Mischungen von grossen Mengen Natriumbicarbonat und einem schlecht löslichen Casein verkauft werden. Die mikroskopische Prüfung lässt die Verfälschung erkennen, die dann auch weiterhin durch die Bestimmung von Kalk- und Phosphorsäuregehalt aufgedeckt werden kann.

R. Strohecker.

[1]) Ann. falsific. **21**, 340 (1928).

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Zur Bestimmung des Adrenalins. Über die colorimetrische Bestimmung des Adrenalins berichtet neuerdings G. Barger[1]). Bei der Adrenalinbestimmung kommen drei verschiedene Arten von Farbenreaktionen in Betracht: 1. die Färbung mit Eisenchlorid, 2. Rosa-Färbung durch eine grosse Anzahl milder Oxydationsmittel und 3. die blaue Färbung mit Phosphorwolframsäure, welch letztere im Gegensatz zu den zwei ersteren nicht vom Adrenalin, sondern vom Reagens herrührt, indem dasselbe in eine niedrigere Oxydationsstufe übergeführt wird. Von diesen drei Färbungen eignet sich die mit Eisenchlorid zu quantitativen Zwecken nicht, die Farbintensität hängt wesentlich von der Wasserstoffionenkonzentration ab. Von den milden Oxydationsmitteln, wie Jod, Jodsäure, Sublimat, Persulfaten, Mangansuperoxyd, Ferricyankalium, Osmiumsäure, welche mit Adrenalin eine Rosa-Färbung erzeugen, eignet sich die Jodsäure am besten. Die Reaktion wird wie folgt ausgeführt: Man misst einerseits 20 *ccm* Wasser ab, gibt 5 *ccm* 1 %iger Kaliumjodatlösung und 0,25 *ccm* n-Salzsäure zu und bringt das Gemisch auf eine Temparatur von 38° C. Andererseits werden 0,05 *g* von reinem Adrenalin und 0,5 *ccm* n-Salzsäure in Wasser aufgelöst; die Lösung wird auf 50 *ccm* aufgefüllt. 0,5 *ccm* dieser Standard-Adrenalinlösung werden zu dem vorher erwärmten Kaliumjodatgemisch zugegeben. Gleichzeitig erwärmt man ein ähnliches Gemisch, worin aber das reine Adrenalin durch die zu untersuchende Probe vertreten ist. Nach 15 Min. bei 38° C werden die zwei Lösungen gekühlt und im Colorimeter verglichen. Zur Bestimmung des Adrenalins in getrockneten Nebennieren digeriert man 0,1 *g* davon $^1/_2$ Stunde lang bei 38° C mit 20 *ccm* Wasser, welche mit 5 *ccm* einer 1 %igen Kaliumjodatlösung und 0,25 *ccm* n-Salzsäure versetzt sind, filtriert und vergleicht mit der Standardlösung. Nach einigen Autoren wird die Empfindlichkeit der Rosa-Färbung des Adrenalins durch Zugabe von Sulfanilsäure oder Naphthionsäure von 1:300000 auf 1:5000000 gesteigert. Die Reaktion wird aber dadurch weniger charakteristisch.

Die wohl am meisten benutzte colorimetrische Betimmungsmethode beruht auf einer sehr empfindlichen blauen Farbreaktion des Adrenalins mit Phosphorwolframsäure. Mit Hilfe dieses Reagenses kann das Adrenalin noch in einer Verdünnung von 1:3000000 nachgewiesen werden. Ebenso wie das Adrenalin geben auch andere Polyphenole mit der Phosphorwolframsäure eine blaue Färbung, ebenso auch die Harnsäure. Hat man aber eine reine Adrenalinlösung in Händen, so ist die Phosphorwolframsäurereaktion recht zuverlässig, denn in zahlreichen Bestimmungen des Adrenalingehaltes der Nebennieren ergab die colorimetrische Probe und der biologische Blutdruckversuch ein gut übereinstimmendes Resultat. Der Unterschied beträgt höchstens 7 %, meistens viel weniger.

[1]) Ergebnisse der Physiologie **27**, 780 (1928).

Ausführung der colorimetrischen Adrenalinbestimmung mittels Phosphorwolframsäure nach O. Folin, W. B. Cannon und W. Denis[1]). Herstellung des Reagenses: 100 *g* Natriumwolframat werden in 750 *ccm* Wasser gelöst, mit 80 *ccm* 85%iger sirupöser Phosphorsäure (D 1,7) versetzt, darauf während $1^1/_2$—2 Stunden gelinde erwärmt und nach dem Abkühlen auf 1 Liter aufgefüllt. Zur Extraktion werden 2 *g* Nebennieren mit feinem Sand und 15 *ccm* 0,1 n-Salzsäure zerrieben, mit dem dreifachen Volumen Wasser in einen Kolben gespült und ausgekocht. Man gibt dann 5 *ccm* 10%iger Natriumacetatlösung hinzu, wodurch das Eiweiss gefällt wird. Ohne zu filtrieren wird das Gemisch in einem Messkolben auf 100 *cm* verdünnt. Jetzt gibt man in einen Messkolben 1—5 *ccm* des so gewonnenen Nebennierenauszuges, fügt 2 *ccm* des Reagenses, 20 *ccm* einer gesättigten Natriumcarbonatlösung hinzu, schüttelt um und verdünnt nach 2—3 Minuten auf 100 *ccm*. In einen andern Messkolben kommen 1 *ccm* einer 0,1%igen Harnsäurelösung, 2 *ccm* der Phosphorwolframsäurelösung, 20 *ccm* einer gesättigten Natriumcarbonatlösung und dann destilliertes Wasser bis auf 100 *ccm*. Die beiden Lösungen werden dann im Colorimeter verglichen und der auf Harnsäure bezogene Wert durch 3 dividiert, weil Adrenalin dreimal so stark färbt, wie die Harnsäure. Die Harnsäurelösung wird so bereitet, dass man 250 *mg* reiner Harnsäure (Kahlbaum) und 150 *ccm* Wasser in einen Messkolben von 250 *ccm* bringt, 4 *ccm* Pyridin zusetzt, auf 70° erwärmt und nach vollständiger Auflösung und Abkühlung bis zur Marke auffüllt.

Die Haltbarkeit verschiedener Adrenalin-Handelspräparate kann unter Umständen sehr schwanken. Nach den Erfahrungen von F. Johannessohn[2]) sank der Adrenalingehalt guter Nebennierenauszüge nach $3^1/_2$ Jahren Aufbewahrung auf die Hälfte und nach $4^3/_4$ Jahren auf $^1/_3$. Lösungen von synthetischem Adrenalin sind bei richtiger Aufbewahrung gut haltbar.

Weil die blaue Farbe der Phosphorwolframsäure ziemlich rasch verblasst, hat man versucht, künstliche Farbstoffgemische als Standardlösung zu benutzen. Ein solcher Vorschlag wird von Sakuji Kodama[3]) gemacht.

Der Verfasser gibt eine Verbesserung der colorimetrischen Adrenalinbestimmungsmethode nach Folin, Cannon und Denis an. Die Reagenzien sollen peinlichst gereinigt werden. 100 *g* mehrfach umkrystallisiertes Natriumwolframat (Merck), 80 *ccm* 85%iger Phosphorsäure (Merck, extra rein) werden mit 750 *ccm* Wasser $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann auf 1 Liter aufgefüllt. In einen 50 *ccm*-Messkolben bringt man die zu untersuchende Lösung und ver-

[1]) Journ. of Biol. Chem. **13**, 477 (1913). — [2]) Biochem. Ztschrft. **76**, 377 (1916). — [3]) Journ. of biochem. **1**, 281 (1922).

setzt sie mit 1 *ccm* Reagenslösung und 10 *ccm* 20%iger Sodalösung, die aus Natriumcarbonat (Merck, extra rein) dargestellt wurde. Man verdünnt sofort bis zur Marke mit Wasser und vergleicht nach zwei Minuten bei 20,6 *mm* im Duboscq-Colorimeter mit der Standardlösung. Standardlösung: 4 *ccm* 1%iges Wasserblau (Grübler), 4 *ccm* Nigrosin (Grübler), 10 *ccm* 10%ige Lösung von $CuSO_4 . 5 H_2O$, 10 *ccm* HCl (D 1,050). Man füllt mit Wasser auf 100 *ccm* auf. Die Lösung entspricht im Colorimeter bei 20,6 *mm* in der Farbe 0,1 *mg* Adrenalin (0,3 *mg* Harnsäure) bei 20 *mm*. Die besten Resultate erhält man, wenn man bei 14° arbeitet. 0,05—0,4 *mg* Adrenalin können nach dieser Methode genau bestimmt werden. Die Standardlösung ist alle 10 Tage frisch zu bereiten.

Obwohl die Phosphorwolframsäure-Methode am meisten benutzt wird, sollen noch einige Erfahrungen verschiedener Autoren mit den anderen colorimetrischen Proben angeführt werden.

a) M. C. A. Stenvers-van der Laan[1]). Für die quantitative Bestimmung des Adrenalins in den Nebennieren kann die violettrote Färbung verwendet werden, die Adrenalin mit 0,1 n-Jodlösung in Kaliumjodid gibt. Die Farbbildung wird durch einen Zusatz von $^1/_2$% Alanin begünstigt. Das überschüssige Jod wird mit Äther extrahiert. Die violettrote Farbe ist brauchbar von $p_H = 3,3$ bis $p_H = 4,2$. Zwischen $p_H = 5,9$ und $p_H = 7,0$ kann eine violette Färbung zur Bestimmung verwendet werden. Die Wasserstoff-Ionenkonzentration muss in der zu untersuchenden Lösung und in der Vergleichslösung dieselbe sein.

b) Octave Bailly[2]). Es wird eine Methode zur Bestimmung des Adrenalins im Nebennierenpulver angegeben. 1 *g* Pulver wird mit 1 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure und 5 *ccm* Wasser mazeriert. Man verdünnt auf 100 *ccm* und filtriert. 2 *ccm* des Filtrats werden mit Natriumacetatlösung (1:8) und mit 3 *ccm* 5%iger $HgCl_2$-Lösung versetzt. Es tritt eine tiefrote Färbung ein, die mit der Färbung von Adrenalinlösungen von bekanntem Gehalt colorimetrisch verglichen werden kann. Die Methode gibt sehr gute Resultate.

Adrenalinbestimmung im Blut. Die Methode von K. Suto und K. Inouye ist von Kyotarow Okamoto[3]) für die Adrenalinbestimmung im Blut modifiziert und verbessert worden. 5 *ccm* defibriniertes Blut werden mit 5 *ccm* physiologischer Kochsalzlösung verdünnt. Die Mischung wird 20 Minuten zentrifugiert und dann die oben stehende Flüssigkeit in ein neues Zentrifugierröhrchen umgefüllt. Nach Zugabe von 5 *ccm* gesättigtem Sublimatalkohol wird gut durchgerührt. Man zentrifugiert nochmals und verdünnt mit Alkohol. Eventuell wird kurz absitzen gelassen. Dann vergleicht man mit der Standardlösung. Da

[1]) Arch. néerland. de physiol. de l'homme et des anim. **10**, 458 (1925). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. **30**, 404 (1924). — [3]) Kitasato arch. of exp. med. **5**, 79 (1922).

das Serum kein Adrenalin enthält, muss die erhaltene Adrenalinmenge mit 0,83 multipliziert werden. Hat man nur sehr geringe Blutmengen zur Verfügung, so wird 1 *ccm* Blut mit 1 *ccm* 1,5%iger Natriumcitratlösung gemischt. Man zentrifugiert 15 Minuten, füllt die oben stehende Flüssigkeit in ein zweites Glas und versetzt mit 1 *ccm* gesättigtem Sublimatalkohol. Dann wird nochmals zentrifugiert, abgegossen und die Flüssigkeit 2—3 Minuten auf 50° erwärmt. Die Standardlösung besteht aus 0,1 *ccm* Adrenalin (1 : 10), 0,25 *ccm* 1,5%iger Natriumcitratlösung, 0,15 *ccm* Wasser und 0,5 *ccm* gesättigtem Sublimatalkohol. Sie wird auch 2 bis 3 Minuten auf 50° erhitzt. Bei dieser Methode wird nicht mit Alkohol verdünnt.

Eine neue maßanalytische Mikromethode zur Adrenalinbestimmung hat ganz kürzlich M. Chikano[1]) angegeben. Sie beruht auf der Jodsäure-Adrenalinreaktion und der titrimetrischen Bestimmung der Jodsäure, die dabei in Reaktion tritt.

Die erforderlichen Reagenzien sind: 1. 5%ige Metaphosphorsäure, 2. 0,005 n-Kaliumjodatlösung (0,1783 *g* analysenreines Kaliumjodat, 2 *ccm* 10%ige Schwefelsäure, mit Wasser auf 1 Liter verdünnt), 3. 10%ige Schwefelsäure, 4. 5%ige Jodkaliumlösung, 5. Stärkelösung, 6. 0,005-Thiosulfatlösung (1,2415 *g* wiederholt umkrystallisiertes Natriumthiosulfat, mit einmal gekochtem kohlensäurefreien Wasser auf 1 Liter verdünnt).

Ausführung der Reaktion. Zu 1 *ccm* des zu untersuchenden Serums werden 37 *ccm* destilliertes Wasser und 2 *ccm* frisch bereiteter Metaphosphorsäurelösung zugesetzt; es wird schwach geschüttelt und nach etwa 10 Minuten Stehen vorsichtig filtriert. Das Filtrat ist wasserklar und darf mit Sulfosalicylsäure keine Trübung erzeugen. In einen 100 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben werden 20 *ccm* des Filtrats hineinpipettiert, darauf genau 2 *ccm* Kaliumjodatlösung mit Hilfe einer Mikrobürette zugesetzt und nach I. Bang durch Wasserdampfleitung indirekt zum Sieden erhitzt. Nach vier Minuten langem Sieden setzt man schnell 2 *ccm* Schwefelsäure zu und lässt den Kolben über Nacht stehen. Nach Zusatz von 0,5 *ccm* Jodkaliumlösung wird die zurückgebliebene Jodsäure mit Thiosulfatlösung mittels einer zweiten Mikrobürette und Stärkelösung als Indikator genau titriert.

Die beiden Mikrobüretten müssen vor dem Gebrauch genau geeicht werden. Es muss je ein Blindversuch vor und nach dem Kochen ausgeführt werden. Der Wirkungswert der Jodatlösung wurde gegen «Suprarenin-Höchst» festgestellt.

Falls die Mikromethode für Stoffwechseluntersuchungen benutzt wird, hält der Verfasser es für zweckmäßiger, den Wert nicht als Adrenalin, sondern direkt nach dem Jodsäureverbrauch, also als Jodsäurezahl auszudrücken.

---

[1]) Biochem. Ztschrft. **205**, 166 (1929).

Kontrollversuche mit reinen Adrenalinlösungen ergaben folgende Resultate:

Verwendete Adrenalinmenge in *mg*	Gefundene Adrenalinmenge in *mg*	Gefundene Adrenalinmenge %
0,05	0,0513	102
0,05	0,0511	102
0,04	0,0394	99
0,04	0,0397	99
0,03	0,0301	100
	0,0300	100
0,02	0,0192	96
	0,0193	97
0,01	0,0099	99
	0,0100	100

Es wurden also fast stets 100 % des zugesetzten Adrenalins wiedergefunden.

Versuche mit Serum, das mit Adrenalin versetzt war, ergaben die gleich günstigen Resultaten. J. Abelin.

Jodoxydimetrische Bestimmungen.

Von

Alfred Schwicker.

[Eingegangen am 27. Dezember 1928.]

Das Prinzip der hier mitgeteilten jodoxydimetrischen Methoden ist in dem Umstande gelegen, dass Jodsäure ohne Zusatz von Jodid, also unmittelbar, zur Titerstellung der schwefligen Säure benutzt werden kann. Dieser Vorgang verläuft nach der Gleichung:

$$2\,HJO_3 + 6\,H_2SO_3 = 6\,H_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Es ist damit die Möglichkeit gegeben, den nach stattgefundener Jodsäureoxydation oxydabler Substanzen noch unverbrauchten Jodsäureüberschuss (bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen) mittels schwefliger Säure, bezw. Sulfitlösungen als Maßflüssigkeiten zurückzumessen, somit, die zur Oxydation verbrauchte Jodsäure zu bestimmen.

1. Bestimmung der schwefligen Säure.

Schon im Jahre 1891 habe ich[1]) gezeigt, dass die oxydative Wirkung der Jodsäure zur Bestimmung der schwefligen Säure benutzt werden kann, und zwar in der Weise, dass man zu angesäuertem Jodatüberschuss die zu bestimmende schweflige Säure oder Sulfitlösung gibt und den Jodsäureüberschuss nach Zusatz von KJ mit Thiosulfat zurücktitriert. In der Folge zeigte sich, dass Jodsäure (genau so wie Jod-Jodkaliumlösung) mit schwefliger Säure titrierbar ist und somit auch unmittelbar zur Bestimmung von Sulfiten gebraucht werden kann.

Der Reaktionsvorgang Jodsäure + schweflige Säure lässt sich schematisch in zwei Teile zerlegen: in einen direkten und in einen indirekten Oxydationsvorgang

$$2\,HJO_3 + 5\,H_2SO_3 = 5\,H_2SO_4 + H_2O + J_2 \qquad (1)$$

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ. \qquad (2)$$

Lässt man zu Jodsäure oder angesäuerter Jodatlösung schweflige Säure- oder Sulfitlösung in üblicher Titrierweise fliessen, so wird das Jodatjod zunehmend in Freiheit gesetzt. Ist $^5/_6$ des Wirkungswertes der Jodsäure durch Sulfit reduziert, so ist alles Jodatjod ausgeschieden (1) und man titriert weiterhin (2) bis zur Entfärbung nur noch das freigewordene Jodatjod.

[1]) Chem. Ztg. **15**, 845 (1891); vergl. diese Ztschrft. **60**, 269 (1921).

Die Titerstellung einer Sulfitlösung auf angesäuerte Jodatlösung geschieht genau so, wie auf Jod-Jodkaliumlösung, anfangs durch rascheres Zufliessenlassen der Sulfitlösung, gegen Ende vorsichtiger mit Verwendung von Stärke als Indikator.

Es wurde in dieser Weise die zu titrierende Sulfitlösung aus einer Bürette zu einer abgemessenen angesäuerten Jodatmenge bis zu deren Entfärbung zugesetzt.

Zahlreiche vergleichende Messungen von angesäuerten Jodatlösungen verschiedenen (0,1—0,01 n) Gehaltes, direkt oder nach Zusatz von KJ (also als Jodlösungen) mit Sulfit titriert, ergaben übereinstimmende Werte. Es folgen einige Beispiele derselben:

a) 20 *ccm* 0,1 n-Jodlösung (erhalten aus 20 *ccm* 0,1 n-Bijodatlösung + KJ + HCl) verbrauchten 19,20 *ccm* Bisulfitlösung.

Mit derselben Bisulfitlösung direkt titriert verbrauchten:

				Bisulfitlösung
20 *ccm* 0,1 n-Bijodatlösung	+ 20 *ccm* n-HCl:	19,20 *ccm*		
20 „ 0,1 „	+ 20 „ n-H_2SO_4:	19,20 „		„
20 „ 0,1 „	+ 20 „ H_3PO_4 (20%ig):	19,20 „		„
20 „ 0,1 „	+ 5 „ 3 n-HCl:	19,20 „		„

b) 10 *ccm* 0,01 n-Jodlösung verbrauchten 10,4 *ccm* Bisulfitlösung. 10 *ccm* 0,01 n-Bijodatlösung, direkt titriert, verbrauchten 10,35 und 10,40 *ccm*.

c) 20 *ccm* 0,1 n-Bijodatlösung (= 19,20 *ccm* Bisulfitlösung) + 20 *ccm* n-H_2SO_4 oder mit H_3PO_4 angesäuert, mit 16,0 = ($^5/_6 \times$ 19,20) *ccm* Bisulfitlösung versetzt, ergaben nach dem Entfernen des freigemachten Jods durch Kochen der Lösung bis zur Farblosigkeit eine jodfreie Lösung. Mit demselben Erfolg kann man das freigemachte Jodatjod mit Kohlenstofftetrachlorid restlos ausschütteln.

Da bei der jodometrischen Gehaltsbestimmung von Sulfit und Bisulfit auf deren, durch Gegenwart von Jodid gesteigerte Empfindlichkeit gegen den Luftsauerstoff eventuell Rücksicht zu nehmen ist, wurde der Sulfitverbrauch angesäuerter Jodatlösungen ohne und mit (zur Entlüftung dienenden) Zusatz von Natriumhydrocarbonat vergleichend festgestellt (s. Tabelle S. 163).

Es spielt also die Luftoxydation keine wesentliche Rolle. Sowohl als Titersubstanz, zur Einstellung der Sulfitlösungen, als auch als Oxydationsmittel diente bei allen in der Folge angeführten Messungen

0,1 n-Kaliumbijodatlösung (3,250 *g* im Liter) und als Maßflüssigkeit eine ungefähr 0,1 n-Lösung von Kaliumbisulfit (6 *g* im Liter) zumeist mit 5—10% Äthylalkohol stabilisiert[1]). Die Jodatlösung wurde abwechselnd mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, in einigen Fällen mit 20%iger Phosphorsäure angesäuert.

0,1 n-Bijodatlösung *ccm*	Säurezusatz	Verdünnungswasser *ccm*	$NaHCO_3$-zusatz *g*	Bisulfitlösung Verbrauch *ccm*
10	20 *ccm* n-HCl + 0,5 *g* KJ	—	—	9,25
10	10 *ccm* 5n-HCl + 0,5 *g* KJ	100	—	9,28
10	20 *ccm* n-HCl	—	—	9,25
10	25 *ccm* n-HCl	—	0,2	9,25
10	10 *ccm* 5n-HCl	100	—	9,28
10	10 *ccm* 5n-HCl	100	0,2	9,28
20	20 *ccm* n-HCl	—	—	18,52
20	25 *ccm* n-HCl	—	0,2	18,54

Die in den Bestimmungstabellen eingetragenen, beim Zurücktitrieren verbrauchten *ccm* Bisulfitlösung sind stets in 0,1 n-*ccm* umgerechnet angeführt, auch sind in denselben die zu beachtenden Konzentrationsverhältnisse vermerkt.

2. Bestimmung des Hydrazins.

E. Rimini[2]) oxydiert Hydrazin mit überschüssigem Jodat, kocht das entstandene Jod fort und titriert den Jodatüberschuss nach Jodkaliumzusatz mit Thiosulfat. A. Kurtenacker und H. Kubina[3]) kochen das entstandene Jod nicht weg, sondern titrieren es samt dem Jodatüberschuss nach Zusatz von Jodkalium mit Thiosulfat.

Diese Bestimmungen des Hydrazins sind auch ohne Jodkaliumzusatz durch Sulfittitration ausführbar.

Oxydiert wurde 0,025 n-Hydrazinlösung (3,2515 *g* $N_2H_4 . H_2SO_4$ im Liter) mit 0,1 n-Bijodatüberschuss, angesäuert mit 10—20 *ccm*

[1]) Nicht unerwähnt will ich lassen, dass ich zur Aufbewahrung und Messung der Sulfitlösungen die „Nachfüllbürette" von L. W. Winkler, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **49**, 279 (1925), mit Vorteil benutzte.

[2]) Vergl. diese Ztschrft. **40**, 420 (1901).

[3]) Diese Ztschrft. **64**, 391 (1924).

n-HCl oder n-H_2SO_4; nach einigen Minuten wurde das ausgeschiedene Jod + Jodsäureüberschuss mit auf 0,1 n-Bijodatlösung eingestellter Bisulfitlösung zurücktitriert.

1 *ccm* 0,1 n-Bijodatlösung = 1 *ccm* 0.025 n-$N_2H_4 . H_2SO_4$-Lösung.

Angewendet *ccm* 0,1 n-Bijodatlösung:	20,00	20,00	20,00	20,00	50,00
Zugesetzt *ccm* 0,025 n-Hydrazinlösung:	6,45	10,00	10,95	16,67	40,00
Rücktitriert *ccm* 0,1 n-Bisulfitlösung:	13,55	10,02	9.02	3,30	10,00
Verbraucht *ccm* 0,1 n-Bijodatlösung:	6,45	9,98	10,98	16.70	40,00.

3. Bestimmung von Ferrocyanid.

Die Reaktion

$$10\,H_4Fe^{II}(CN)_6 + J_2O_5 = 10\,H_3Fe^{III}(CN)_6 + 5\,H_2O + J_2$$

verläuft in schwach saurer Lösung in kurzer Zeit glatt. Vor der Rücktitration mit Bisulfit muss man für starke Verdünnung sorgen, weil sonst die entstehende Jodwasserstoffsäure auf das gebildete Ferricyanid vorzeitig einwirkt und wieder Jod abscheidet.

Es wurde zu 0,1 m-Ferrocyankaliumlösung, schwach mit Salzsäure oder Phosphorsäure angesäuert, ein gemessener Überschuss 0,1 n-Kaliumbijodatlösung gegeben; nach 5—6 Minuten wurde mit Wasser auf etwa das Doppelte verdünnt und das ausgeschiedene Jod + Jodsäureüberschuss mit auf 0,1 n-Bijodatlösung eingestellter Bisulfitlösung zurücktitriert. Gegen Ende (vor dem Zusatz von Stärkelösung) titriert man vorsichtig, da die gelbe Farbe des gebildeten Ferricyanids leicht ein Übertitrieren veranlasst. Schluss der Titration: Scharf erkennbarer Umschlag von grün in rein gelb.

1 *ccm* 0,1 n-Bijodatlösung = 1 *ccm* 0.1 m-Ferrocyanidlösung.

0,1 n-Bijodatlösung *ccm*	0,1 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung *ccm*	n-HCl *ccm*	Verdünnungswasser *ccm*	0,1 n-Bisulfitlösung, rücktitriert *ccm*	Verbraucht 0,1 n-Bijodatlösung *ccm*	Bemerkung
20	5	10	25	15.05	4,95	Wiederbläuung nach 5 bis 8 Minuten.
20	10	10	25	10,00	10,00	
20	15	10	25	4,95	15,05	
20	10	1	30	10,00	10,00	Wiederbläuung nach 1 Stunde.
20	10	20*)	40	9,95	10,05	
20	10	10*)	40	10,00	10,00	

*) *ccm* 20%ige Phosphorsäure.

0,01 n-Bijodatlösung *ccm*	0,01 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung *ccm*	n-HCl *ccm*	Verdünnungswasser *ccm*	0,01 n-Bisulfitlösung, rücktitriert *ccm*	Verbraucht 0,01 n-Bijodatlösung *ccm*	Wartezeit der Oxydation
25	10	5	10	14,95	10,05	5 Minuten
25	10	5	15	14,95	10,05	5 „
25	10	5	20	14,95	10,05	5 „

4. Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure.

Zur volumetrischen Bestimmung des Rhodans oxydiert R. Lang[1]) dasselbe in saurer Lösung mit überschüssigem KJO_3 und titriert nach Zusatz von KJ mit Thiosulfatlösung zurück. Dieses Verfahren lässt sich auch bei der zu beschreibenden Sulfit-Resttitration ohne Zusatz von KJ benutzen.

Das stöchiometrische Verhältnis bei dem Oxydationsvorgang Rhodan + Jodsäure ergibt sich aus der Gleichung:

$$5\,HCNS + 6\,HJO_3 + 2\,H_2O = 5\,H_2SO_4 + 3\,J_2 + 5\,HCN.$$

Es entspricht 1 *ccm* 0,1 n-Bijodatlösung = 1 *ccm* 0,0166 n-Rhodanlösung. Man oxydiert die mit 20—25 *ccm* 2 n-HCl angesäuerten Rhodanproben (z. B. KCNS) mit überschüssiger 0,1 n-Bijodatlösung und titriert nach einigen Minuten mit Bisulfitlösung (eingestellt auf 0,1 n-Bijodatlösung) zurück. Oxydiert wurden Rhodankaliumlösungen wechselnden Gehaltes; die Bestimmungsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

KCNS im Liter *g*	Angewendet KCNS-Lösung *ccm*	Oxydiert mit 0,1 n-$KH(JO_3)_2$-Lösung *ccm*	Rücktitriert 0,1 n-$KHSO_3$-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-$KH(JO_3)_2$-Lösung *ccm*	Sollwert 0,1 n-$KH(JO_3)_2$-Lösung *ccm*
1,1988	20	30	15,17	14,83	14,83
	20	30	15,15	14,85	
1,3304	20	30	13,50	16,50	16,45
	20	30	13,54	16,45	
1,50	10	30	20,72	9,28	9,30
	10	30	20,70	9,30	
1,617	10	30	20,00	10,00	10,00
	20	30	10,00	20,00	20,00

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **67**, 56 (1925/26).

E. Rupp[1]) versuchte nach Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure mit Jodsäure und nach Verjagung des freien Jods auf dem Wasserbade den Jodatüberschuss in bekannter Weise mit Thiosulfatlösung zu bestimmen. Nebenreaktionen, hervorgerufen durch nachträgliche Bildung von Jodcyan führten zu unbrauchbaren Ergebnissen. Bei meinem Sulfitverfahren stört das Auftreten von Jodcyan nicht; dieses lässt sich, wie Jod mit Sulfit, glatt und genau titrieren[2]).

Bromoxydimetrisch lässt sich das Verfahren von Rupp bei Rhodan mit gutem Erfolg verwenden, worüber ich demnächst zu berichten gedenke.

5. Bestimmung von arseniger Säure.

Die Reaktion: $5\,As_2O_3 + 2\,J_2O_5 \rightleftarrows 5\,As_2O_5 + 2\,J_2$ verläuft in Gegenwart von Jodsäureüberschuss vollständig nach rechts.

E. Rupp[3]) erhielt in einer Versuchsreihe zur Titration von arseniger Säure mit Jodsäure auf keinem Wege brauchbare Resultate. Er goss die As_2O_3-Lösung in die mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerte Jodatlösung, vertrieb das freie Jod durch Erhitzen und titrierte nach Zugabe von KJ den Jodüberschuss mit Thiosulfat. Er erhielt zu hohe Jodsäurewerte, weil nachgewiesenermaßen der umgekehrte Prozess: Reduktion der gebildeten Arsensäure durch Jod eintrat. Genügend konstante Werte konnte er auch nicht erzielen durch Titration des freigemachten Jods, nach erfolgter Abstumpfung der Schwefelsäure mit Natriumbicarbonat und Titration des freien Jods + überschüssiger Jodsäure nach erfolgtem KJ-Zusatz, weil doch die gebildete Arsensäure auf die sich bildende Jodwasserstoffsäure und auf das in beträchtlicheren Mengen zugesetzte KJ nicht indifferent blieb. Ich habe daher versucht, das bei der Reaktion $As_2O_3 + J_2O_5$ freigemachte Jod + überschüssige Jodsäure, ohne Zusatz von KJ, in der schon angegebenen Weise mit eingestellter Bisulfitlösung zurückzutitrieren, wobei eine störende Nebenreaktion durch die in viel geringerer Menge sich bildende Jodwasserstoffsäure, dazu noch entsprechende Verdünnung vorausgesetzt, nicht zu befürchten war. Das jodoxydimetrische Differenz-Sulfitverfahren wurde an einer mit Schwefelsäure neutralisierten 0,1 n- und an anderen, auf 0,1 n-Kaliumbromatlösung eingestellten Arsenitlösungen erprobt.

---

[1]) Arch. der Pharm. **243**, 101 (1905).

[2]) Ernst v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. **36**, 292 (1887); vergl. diese Ztschrft. **27**, 227 (1888).

[3]) Arch. der Pharm. **243**, 98 (1905); vergl. diese Ztschrft. **60**, 269 (1921).

Die Arbeitsweise war folgende: Die abgemessenen Proben der As_2O_3-Lösung wurden mit überschüssiger 0,1 n-Bijodatlösung versetzt und mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure angesäuert; nach einigen Minuten wurde der Jodsäureüberschuss + ausgeschiedenem Jod mit Bisulfitlösung bekannten Titers zurückgemessen. Indikator: Stärkelösung. Die zum Ansäuern verwendete Salzsäure soll ungefähr normal sein; die Schwefelsäure kann auch 3—4 n-Stärke besitzen. Die Reaktion Jodsäure + arsenige Säure erfolgt bei den benutzten Verdünnungen nicht momentan, es ist daher geboten, vor der Rücktitration mit Bisulfit 5—10 Minuten zu warten. Es scheidet sich mitunter festes Jod ab, das sich aber während der Sulfittitration wieder vollständig auflöst. Zur Beschleunigung des Auflösens kann man auch 15—20 *ccm* Äthylalkohol als Lösungsmittel zusetzen.

1 *ccm* der zur Oxydation benutzten 0,1 n-Bijodatlösung entspricht 1 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung.

0,1 n-Bijodatlösung *ccm*	0,1 n-As_2O_3-lösung *ccm*	Säurezusatz	Rücktitriert 0,1 n-Bisulfitlösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-Bijodatlösung *ccm*	Bemerkung
30	10	20 *ccm* n-HCl	19,96	10,04	
30	10	10 „ „	20,0	10,0	
30	20	20 „ „	10,0	20,0	
20	10	20 „ „	10,04	9,96	
20	10	10 „ „	10,03	9,97	
30	10	10 „ n-H_2SO_4	19,95	10,05	
30	10	20 „ „	19,98	10,02	
20	5	10 „ „	15,0	5,0	
30	20	10 „ 3 n-H_2SO_4	10,02	19,98	Nach 10 Minuten Oxydationswartezeit verdünnt mit je 20 *ccm* H_2O.
30	15	10 „ „	15,0	15,0	
30	10	10 „ „	20,0	10,0	
30	5	10 „ „	15,02	4,98	
20	5,58	5 „ „	14,4	5,60	
20	3,90	5 „ „	16,1	3,90	
30	1,82	5 „ „	19,2	1,80	

10 *ccm* einer As_2O_3-Lösung = 13,9 *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung, mit 20 *ccm* n-HCl angesäuert und mit 30 *ccm* 0,1 n-Bijodatlösung oxydiert, erforderten zur Rücktitration 16,08 *ccm* 0,1 n-Bisulfitlösung. Jodat-

verbrauch also: 13,92 *ccm* 0,1 n-Lösung. Im Wiederholungsfall mit 20 *ccm* 20%iger Phosphorsäure angesäuert resultierten 13,90 *ccm* Jodatverbrauch und mit 20 *ccm* n-H_2SO_4 13,96 *ccm*.

Bei allen Messungen trat nach erfolgter Sulfittitration eine Wiederbläuung der titrierten Flüssigkeit innerhalb einer halben Stunde nicht ein.

6. Bestimmung von Antimontrioxyd.

Dreiwertiges Antimon wurde genau so wie As_2O_3 jodoxydimetrisch bestimmt. Das Verfahren wurde an 0,1 n-Brechweinsteinlösung erprobt. Diese wurde abwechselnd mit Salzsäure, Schwefelsäure und auch Phosphorsäure schwach angesäuert; ausfallendes Antimontrioxyd wurde mit 10 *ccm* einer 10%igen Weinsäurelösung in Lösung gehalten. Etwa 10 Minuten nach erfolgter Oxydation wurde mit Wasser auf 80—100 *ccm* verdünnt, hierauf mit auf 0,1 n-Bijodatlösung eingestellter Bisulfitlösung Jod + Jodsäureüberschuss zurücktitriert.

1 *ccm* 0,1 n-Sb_2O_3-Lösung = 1 *ccm* 0,1 n-Bijodatlösung.

0,1 n-Brechweinsteinlösung *ccm*	Säurezusatz	0,1 n-Bijodatlösung *ccm*	Rücktitriert 0,1 n-Bisulfitlösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-Bijodatlösung *ccm*
20	10 *ccm* n-HCl	30	9,95	20,05
20	5 „ „	30	10,00	20,00
10	15 „ „	30	20,02	9,98
10	5 „ 3 n-H_2SO_4	30	20,00	10,00
20	5 „ „	30	10,00	20,00
10	15 „ 20% H_3PO_4	20	10,00	10,00

Phosphorsäure und auch Weinsäure allein genügen zur Einleitung der Jodsäureoxydation, doch verläuft dieselbe viel langsamer.

Zusammenfassung.

Jodsäure lässt sich mit Sulfiten glatt reduzieren, ohne dass es nötig wäre, das Jod vorher durch KJ-Zusatz in Freiheit zu setzen. Darauf lassen sich oxydimetrische Methoden gründen, bei denen man die zu bestimmende Substanz in saurer Lösung mit überschüssigem Jodat oxydiert und dann den Jodatüberschuss mit einer Sulfitlösung zurücktitriert. Die Genauigkeit und Brauchbarkeit der Methode wird

an der Bestimmung von Hydrazin, von Ferrocyaniden, Rhodan, von Arsen- und Antimontrioxyd gezeigt. Als Maßflüssigkeiten dienen eine 0,1 n-Kaliumbijodatlösung und eine auf diese jeweils eingestellte Kaliumbisulfitlösung. Als Indikator dient Stärkelösung, da nach Reduktion von $^5/_6$ des Jodats durch das Sulfit das ganze Jodatjod freigemacht wird und also im letzten Sechstel eine Jodlösung zu titrieren ist.

Budapest, Königl. ung. chemisches Landesinstitut, November 1928.

Eine mikroanalytische Dampfdichtebestimmungsmethode.

Von

Joseph B. Niederl.

Aus dem Chemischen Institut der Universität New York, Washington Square College, New York, N. Y., U. S. A.

[Eingegangen am 31. Dezember 1928.]

Einleitung.

Für feste organische Substanzen sind bisher nicht nur die klassischen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden mikroanalytisch ausgewertet worden[1]), sondern es sind ausserdem noch Spezialverfahren in Verwendung[2]). Da es aber an einer entsprechenden Auswahl von Methoden für die Molekulargewichtsbestimmung von organischen Flüssigkeiten mangelt[3]), mögen folgende Mitteilungen über eine mikroanalytische Dampfdichtebestimmungsmethode, die recht brauchbare Resultate liefert, von Wert sein.

Theoretischer Teil.

Die theoretischen Grundlagen der Methode sind die gleichen wie die der klassischen Methoden von A. W. Hofmann[4]) und Victor Meyer[5]).

---

[1]) F. Pregl, Die quantitative organische Mikro-Analyse, Berlin. 1923. K. Rast, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 1051, 3727 (1922).

[2]) G. Barger, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 1754 (1904); vergl. diese Ztschrft. **62**, 51 (1923); K. Rast, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **54**, 1979 (1921); vergl. diese Ztschrft. **62**, 52 (1923).

[3]) E. H. Riesenfeld und G. M. Schwab, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 2093 (1922); J. A. Sánchez, Anales Asoc. Quim. Argentina, **13**, 478 (1925); L. Hackspill und G. d'Huart, Ann. Chim. [10] **5**, 122 (1926).

[4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **1**, 198 (1868); **9**, 1304 (1876); vergl. diese Ztschrft. **8**, 83 (1869); **16**, 479 (1877).

[5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **9**, 1216 (1876); **10**, 2068 (1877); **11**, 1867, 2254 (1878); vergl. diese Ztschrft. **16**, 482 (1877); **17**, 373 (1878); **18**, 294 (1879).

Die Substanz, deren Molekulargewicht zu bestimmen ist, oder deren Dampfdichte bei verschiedenen Temperaturen studiert werden soll, wird in der Weise verdampft, dass die Dämpfe die Verdrängung einer äquivalenten Menge Sperrflüssigkeit bewirken. Die verdrängte Sperrflüssigkeit kann gemessen oder gewogen werden, unter Anwendung entsprechender Korrekturen für Druck und Temperatur sowie Ausdehnungskoeffizienten für die Sperrflüssigkeit und das Gefäss ist dann die Berechnung des Volumens des Flüssigkeitsdampfes und damit des Molekulargewichtes der Flüssigkeit möglich.

Der Apparat (Abb. 12) besteht aus einem Verdampfungsgefäss (A) von etwa 50 *ccm* Inhalt. Die Form dieses Gefässes ist gleichgültig, doch hat sich am besten die »Pyknometerform« bewährt. Es ruht auf Füssen (B), welche freie Zirkulation der Heizflüssigkeit gestatten.

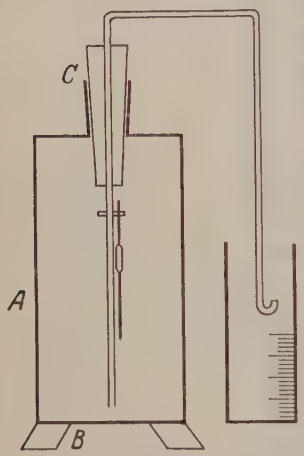


Abb. 12.

Der eingeschliffene Stöpsel (C) ist mit einer Capillare versehen, deren innerer Durchmesser nicht über 1 *mm* betragen soll. Diese Capillare reicht bis nahe an den Boden des Verdampfungsgefässes, während die obere Fortsetzung in Form eines umgekehrten U gebogen ist. Infolge dieser Anordnung besitzt die Capillare gleichzeitig eine Heberwirkung und es wird dadurch der Druck, den die in der Capillare stehende Sperrflüssigkeit ausübt, ausgeglichen.

Der Apparat kann weiterhin verbessert werden durch Benutzung eines eingeschliffenen Stöpsels, welcher ein Thermometer trägt. In diesem Falle ist die Capillare, welche als Öffnung für die verdrängte Sperrflüssigkeit dient, gesondert eingeschmolzen (Abb. 13).

Standardisierung des Apparates.

Der Apparat wird vollkommen mit der Sperrflüssigkeit (Quecksilber) gefüllt, die Temperatur der Sperrflüssigkeit wird festgestellt. Beim Aufsetzen des etwas mit Hahnfett eingefetteten Stöpsels füllt sich auch die überragende Capillare vollkommen mit der Sperrflüssigkeit.

Der so hergerichtete Apparat wird bis über den Hals in ein Heizbad gestellt (Wasser als Heizflüssigkeit für Temperaturen bis zu 100°), dessen Temperatur etwas unter jener der Sperrflüssigkeit sein soll. Die

Mündung der Capillare wird nun in ein (bis auf $^1/_{10}$ Milligramm) genau gewogenes Auffanggefäss dergestalt gesenkt, dass eine quantitative Auffangung der verdrängten Sperrflüssigkeit gewährleistet ist.

Das Bad wird nun langsam bis etwa 10^0 über den Siedepunkt der zu analysierenden Flüssigkeit erhitzt und für 10 Minuten da konstant gehalten. (Wasser für alle Flüssigkeiten, die unter 100^0 sieden.)

Sobald Temperaturausgleich eingetreten ist, was sich dadurch zu erkennen gibt, dass keine Sperrflüssigkeit mehr aus der Capillare abtropft, was in längstens 10 Minuten Temperaturgleichhaltung der Fall ist, kann das Auffangegefäss, das nun, die durch eigene Ausdehnung verdrängte Sperrflüssigkeit enthält, nach Abkühlung auf Zimmertemperatur, gewogen werden.

Hierdurch wird das Gewicht der bei einem bestimmten Temperaturintervall verdrängten Sperrflüssigkeit empirisch ermittelt, und es erübrigt sich so auch die Berücksichtigung der Eigenausdehnung des Apparates. Da man ferner den Rauminhalt des Apparates leicht feststellen kann, ist es möglich, die Gewichtsmenge oder das Volumen (Expansionskorrektur «k») der bei jedem Grad Temperaturerhöhung und für jeden Kubikzentimeter infolge Eigenausdehnung verdrängten Sperrflüssigkeit zu berechnen:

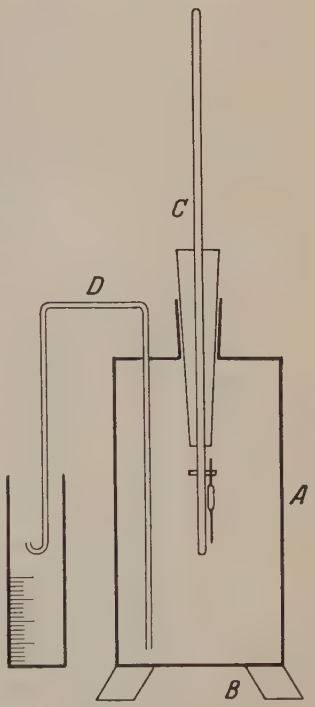


Abb. 13.

$$k = \frac{g}{v \,.\, t \,.\, d}$$

k = Expansionskorrektur für Sperrflüssigkeit und Apparat für je 1 *ccm* und 1^0 C,

v = Rauminhalt des Apparates,

t = Temperaturintervall,

d = Spez. Gewicht der Sperrflüssigkeit beim Temperaturkonstanzpunkt.

Diese Expansionskorrektur «k» beträgt gewöhnlich 0,000177 *ccm* und weicht infolge der Eigenausdehnung des Apparates um etwa 5 bis 10 Millionstel Kubikzentimeter vom theoretischen Werte für Quecksilber ab.

Die Methode.

Die Flüssigkeit (etwa 5 *mg*), deren Dampfdichte oder Molekulargewicht bestimmt werden soll, wird in eine gewogene, pipettenförmige Capillare (Abb. 14) gebracht, in deren Mitte sich eine etwa 1 *mm* weite und 2 *mm* lange Erweiterung befindet. Das Füllen der Capillare mit der Flüssigkeit kann durch Aufsaugen geschehen, in welchem Falle es sich empfiehlt, die Capillare mit einem langen Ende zu versehen, oder durch Ansteigen infolge der Capillarwirkung. Die Capillare wird hernach an beiden Enden zugeschmolzen und wiederum gewogen. Durch Zentrifugieren kann die Flüssigkeit vollkommen in ein Ende geschleudert werden. Eine so vorbereitete Probe ist unbegrenzt haltbar, da eine Verdampfung und daher ein Verlust der Flüssigkeit kaum möglich ist.

Abb. 14.

Die Herstellung der Capillaren geschieht am besten in der Weise, dass man zuerst durch Ausziehen einer Proberöhre oder Glasröhre Capillaren von etwa 1 *mm* inneren Durchmesser anfertigt. Mit Hilfe eines Mikrobrenners wird dann diese Capillare weiter feiner ausgezogen in der Weise, dass man in je 5—7 *cm* Abstand einen Knoten von etwa 2—3 *mm* Länge stehen lässt, der dann zur Aufnahme der Flüssigkeit dient.

Die einzelnen Capillaren werden dann in gewünschter Länge abgebrochen. Auf diese Art lässt sich leicht eine grosse Anzahl von gebrauchsfertigen Capillaren auf einmal darstellen.

Das obere Ende der mit der zu analysierenden Substanz gefüllten Capillare wird dann vorsichtig etwas über dem Flüssigkeitsmeniskus abgebrochen und an die untere Stöpselcapillare oder am Thermometer (je nachdem welcher Apparat benutzt wird) mit Hilfe eines feinen, biegsamen Drahtes befestigt. Dabei ist Sorge zu tragen, dass jeglicher Substanzverlust vermieden wird.

Der Apparat wird nun wie im Leerversuch vollkommen mit der Sperrflüssigkeit (Quecksilber), deren Temperatur genau festgestellt wurde, gefüllt und auch die übrige Versuchsanordnung wird wie bei der Standardisierung befolgt.

Beim Siedepunkt der Substanz wird der Abfluss der Sperrflüssigkeit infolge der Dampfbildung rascher. Die Erhitzung wird bis etwa 10° über dem Siedepunkt der Substanz fortgesetzt und hier für 10 Minuten konstant gehalten. Wie schon erwähnt, empfiehlt es sich, für alle

Substanzen, die unter 100° sieden, ein Wasserbad zu verwenden, da durch das siedende Wasser sehr leicht Temperaturkonstanz erreicht werden kann.

Die im Auffanggefäss enthaltene verdrängte Sperrflüssigkeit stellt dann die Menge der durch Eigenausdehnung, sowie der durch den von der untersuchten Substanz gebildeten Dampf verdrängten Sperrflüssigkeit dar.

Berechnung.

Vom Gewicht (G) der verdrängten Sperrflüssigkeit wird die Menge der durch Eigenausdehnung verdrängten Sperrflüssigkeit (g), wie sie bei der Standardisierung festgestellt wurde, für das entsprechende Temperaturintervall abgezogen. Die so verbleibende Gewichtsmenge wird durch das spezifische Gewicht (d) der Sperrflüssigkeit beim Temperaturkonstanzpunkt dividiert, um das Rohvolumen (V) des Flüssigkeitsdampfes zu bestimmen:

$$V = \frac{G - g}{d}.$$

Da das Gesamtvolumen der Sperrflüssigkeit im Leerversuch bei der Standardisierung grösser ist als bei der eigentlichen Dampfdichtebestimmung, empfiehlt es sich, hierfür folgende Korrektur (K) anzubringen. Zum oben erhaltenen Rohvolumen addiert man die Korrektur für das geringere Volumen und die daher geringere Menge der durch Eigenausdehnung verdrängten Sperrflüssigkeit. Man erhält diese Korrektur, indem man die beim Leerversuch für jeden Kubikzentimeter und Grad berechnete Eigenausdehnung (Expansionskorrektur «k») mit dem Rohvolumen für das Temperaturintervall (t) vom Siedepunkt der Substanz bis zum Endtemperaturpunkt im Versuch multipliziert:

$$K = \frac{G - g}{d \,.\, t} \,.\, k.$$

Das Nettovolumen wäre dann:

$$\text{Vol.} = \frac{G - g}{d} + K.$$

Dieses Nettovolumen wird dann unter Zuhilfenahme der üblichen Gaskorrekturgleichungen für Temperatur und Druck normalisiert; aus dem so erhaltenen, korrigierten Volumen kann ohne weiters die Dampfdichte oder das Molekulargewicht der Substanz berechnet werden.

Experimenteller Teil.

Im nachfolgenden sind einige Resultate gegeben, wie sie nach der beschriebenen Methode erhalten wurden.

Resultate bei der Standardisierung:

Volumen des Apparates bei 26° (v) . . . . . = 49,6994 *ccm*;
Gewicht des verdrängten Quecksilbers (g) . . . . = 8,7008 *g*;
Temperaturintervall (t) . . . . . = 74°;
Spezifisches Gewicht des Quecksilbers bei 100° (d) . = 13,3524 *g*;

$$k = \frac{g}{v \cdot t \cdot d} = \frac{8{,}7008}{49{,}6994 \cdot 74 \cdot 13.3524} \quad . \; . \; . = 0{,}000177 \; ccm.$$

Sämtliche folgenden Bestimmungen wurden mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit und Wasser als Heizflüssigkeit (Endtemperaturpunkt: 100°) ausgeführt.

Substanz	Menge	Gesamtgewicht des verdrängten Quecksilbers	Rohvolumen	Korrektur (K)	Nettovolumen	Druck	Mol.-Gewicht	
							gef.	ber.
	mg	*g*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*mm*		
Äthylalkohol	6,900	68,9067	4,509	0,017	4,526	761	46,6	46.1
	4,508	48,6511	2,992	0,011	3,003	761	45,9	
	5,475	56,0751	3,548	0,013	3,561	761	47,0	
	6,161	71,7832	3,077	0,015	3,992	764	47,0	
	9,768	92,7141	6,292	0,024	6,316	764	47,1	
Äther	3,697	29,3021	1,468	0,017	1,485	762	76,0	74.1
	4,325	31,3464	1,696	0,019	1,715	762	77,0	
Aceton	5,775	47,0881	2,875	0,022	2,897	759	61,1	58,1
	7,236	56,1151	3,551	0,027	3,578	759	62,0	
Chloroform	4,781	24,7637	1,203	0,008	1,211	759	121,0	119.4
	5,322	26,3660	1,323	0,009	1,332	759	122,5	
Tetrachlorkohlenstoff	7,885	29,2367	1,538	0,006	1,544	759	156.5	155.8
	4,210	19,5563	0,813	0,003	0,816	759	158,0	

Zusammenstellung.

Eine einfache und schnelle mikroanalytische Dampfdichtebestimmungsmethode für niedrig siedende Flüssigkeiten wurde beschrieben.

Es sei an dieser Stelle meinem Assistenten Herrn Wilhelm Saschek und ferner Herrn Albert Ritzmann für die Mithilfe bei den Versuchen bestens gedankt, desgleichen den Herren Professoren John A. Mandel und William C. MacTavish der Universität New York für die grosszügige Unterstützung meiner Arbeit.

Weitere Untersuchungen über die Verwendung dieser Methode für hochsiedende Substanzen, sowie ein genaues Studium der Druckverhältnisse im Verdampfungsgefäss sind im Gange.

Über die Genauigkeit der Titrationen und über die kritische Konzentration der Bürettenflüssigkeit, sowie über die Empfindlichkeit der Indikatoren.

Von

Dr. **Hermann Ruoss**, Stuttgart.

[Eingegangen am 5. Januar 1929.]

Die folgenden Beispiele lassen sich sofort verallgemeinern. Stellt man Kalilaugen verschiedener Konzentration unter gleichen Umständen so auf, dass jede folgende von geringerer Konzentration ist, als die vorangehende, und versetzt man die Laugen mit Phenolphthalein, so wird man eine Lauge finden, die noch merklich rot erscheint — ich will kurz sagen, die **blassrot** erscheint — während alle folgenden Laugen geringerer Konzentration farblos sind. Nach dem psychophysischen Gesetz von Weber und Fechner (Wundt, Grundzüge der physiologischen Psychologie Bd. I, Seite 493) kann man jetzt die Konzentration der blassroten Lauge als Maß des Schwellenwerts des Reizes und das blassrot als Schwellenwert der Empfindung für das Rot des Phenolphthaleins bezeichnen.

Gibt eine Kalilauge, die $1:\mu$ normal ist, mit Phenolphthalein versetzt, blassrot als Übergang zu farblos, so nenne ich $1:\mu$ die **Empfindlichkeit** (Schwellenwert des Reizes) des Phenolphthaleins gegen KOH.

Bestimmung von μ.

Eine nach den üblichen Vorschriften hergestellte Normalkalilauge (sie hatte in 100 *ccm* Flüssigkeit noch 0,25 *g* K_2CO_3) gab, verdünnt 1 vol. = 100 vol., eine Lauge 0,01 n. Man fügte zu 100 *ccm* Wasser 10 Tropfen Phenolphthalein (1 : 100) und sodann solange, zehntels kubikzentimeterweise, von der verdünnten Lauge bis deutliche Rotfärbung auftrat. Bei Zusatz von 0,5 *ccm* 0,01 n-Kalilauge traf dies zu, es war also $1:\mu = 1:20\,000$.

Hierbei ist besonders darauf zu achten, dass das verwendete destillierte Wasser aus Wasser hergestellt wird, das frei von $MgCl_2$ und frei von Ammonsalzen ist, denn ersteres bringt HCl, letzteres Ammonsalze in das destillierte Wasser; ferner sind die Verdünnungen mit ausgekochtem destillierten Wasser vorzunehmen, andernfalls sinkt die Empfindlichkeit meist auf die Hälfte herab wegen Anwesenheit von CO_2 im destillierten Wasser.

Es ist zuzugeben, dass die Empfindlichkeit der Indikatoren bei Anwesenheit von neutralen gelösten Salzen wegen Änderung der Ionenkonzentration manchmal etwas kleiner wird, wir trugen diesem Umstand Rechnung dadurch, dass wir bei obiger Bestimmung von μ einen deutlich wahrnehmbaren Farbenumschlag voraussetzten, bei dem das Subjektive der Beobachtung ausscheidet, wir werden später sogar noch weiter die etwaige Abnahme der Empfindlichkeit berücksichtigen.

Für die Empfindlichkeit von Phenolphthalein gegen $Ca(OH)_2$ erhält man ebenfalls $1:\mu = 1:20000$.

Die Empfindlichkeit von Methylorange gegen HCl ist 1:10000: man erhält in einer Salzsäure 1:10000 normal noch einen deutlich wahrnehmbaren Farbenumschlag von gelb in orange. Als Vergleichsfarbe dient die von 100 *ccm* Wasser ohne Säurezusatz, aber versetzt mit 1 Tropfen Methylorange (1:200).

In der Vorlage seien a *ccm* Kalilauge α normal nebst Phenolphthalein, in der Bürette sei Salzsäure β normal, von letzterer seien zur vollständigen Neutralisation genau x *ccm* erforderlich, dann hat man

a *ccm* Lauge + x *ccm* Säure β normal geben eine neutral farblose Flüssigkeit.

a *ccm* Lauge + (x — Δx) *ccm* Säure geben eine alkalische Flüssigkeit.

Da die (a + x — Δx) *ccm* noch Δx Lauge β normal enthalten, so ist im letzten Fall die Flüssigkeit $\frac{\Delta x \,.\, \beta}{a + x - \Delta x} = \frac{\Delta x \,.\, \beta}{a + x}$ normal, denn im Nenner kann Δx gegen a + x weggelassen werden: soll die Flüssigkeit aber blassrot sein, so muss $\frac{\Delta x \,.\, \beta}{a + x} = \frac{1}{\mu}$ sein.

Ist ein Tropfen der Bürette 0,05 *ccm* gross, so sind somit zur Überführung von blassrot in neutral farblos

(1) . . . . . $\frac{\Delta x}{0{,}05} = \frac{20}{\mu} \cdot \frac{a + x}{\beta}$

Tropfen der Bürettensäure erforderlich.

A. Die Titration mit der kritischen Konzentration der Bürettenflüssigkeit.

Zur Überführung von blassrot in neutral farblos sei 1 Tropfen der Säure erforderlich.

Wir nennen in diesem Falle die Konzentration der Säure «β normal» die **kritische** und bezeichnen sie mit β', also muss sein

$$\frac{20}{\mu} \cdot \frac{a + x}{\beta'} = 1, \text{ hieraus}$$

$$(2) \quad \beta' = \frac{20}{\mu}(a + x).$$

Von der Titration selbst sagen wir in diesem Falle aus nachfolgenden Gründen, dass sie auf den Tropfen genau abschliesse.

Die Farbenveränderungen gegen Ende der Titration werden am übersichtlichsten durch Zahlenbeispiele:

Es sei $x = 40{,}54$ *ccm* (wobei die ganzen *ccm* keine Rolle spielen), dann hat man nach (2)

$$(3) \quad \beta' = \frac{20}{\mu} \cdot (a + 40{,}54);$$

ferner

a *ccm* Lauge + 40,54 *ccm* Säure β' normal = neutral farblos, und, da zur Überführung von blassrot zu neutral farblos 0,05 *ccm* Säure erforderlich sind, so hat man

a *ccm* Lauge + 40,49 *ccm* Säure β' normal müssen blassrot ergeben.

Da die Bürette nur 40,35; 40,40; 40,45; 40,50 *ccm* zu entnehmen gestattet, so erhält man, beim Titrieren, mit 40,45 *ccm* Säure rot, und zwar stärker als blassrot, und mit 40,50 farblos.

Der Fehler, von Farblos der Titration ausgehend, ist also + 0,04 *ccm* Säure.

Man kann allgemein zeigen, dass der Fehler im Maximum = 0,05 *ccm* Säure = 1 Tropfen Säure ist.

B. Titration mit einer Säure, deren Konzentration kleiner als die kritische ist, die z. B. $\beta = \frac{\beta'}{10}$ normal ist.

Es ist jetzt

a *ccm* Lauge + 405,4 *ccm* Säure β normal = farblos neutral.

Zur Überführung von blassrot sind jetzt nach (1) $\frac{20}{\mu} \cdot \frac{a + 405{,}4}{\beta}$ $= \frac{200}{\mu \cdot \beta'}(a + 405{,}4)$ und nach (3) $= 10 \cdot \frac{a + 405{,}4}{a + 40{,}54}$ Tropfen erforderlich.

Der kleinste Wert des Bruches ist 10, der grösste 100, es sind also 10—100 Tropfen zur Überführung von blassrot in neutral farblos erforderlich.

Hat man bei der Titration blassrot erhalten, so gibt der folgende Tropfen farblos, es sind aber noch 9—99 Tropfen zuzusetzen, um neutral farblos zu erhalten. Die Titration wird ganz unsicher und schliesst nicht mehr mit 1 Tropfen genau ab.

Man könnte der Flüssigkeit, nachdem farblos erhalten wurde, Methylorange zusetzen und tropfenweise Säure zufügen, bis ein Farbenumschlag des Methyloranges erfolgt. Dieser Umschlag erfolgt aber erst, nachdem die Flüssigkeit 1 : 10000 normal an Säure ist, statt der weiteren 9 Tropfen müsste man 9 + 18 Tropfen zusetzen, bis der Farbenumschlag des Methylorange eintritt.

C. Titration mit einer Säure, deren Konzentration grösser als die kritische ist, die z. B. $\beta = 10\,\beta'$ normal ist.

Es sei jetzt der neutrale Punkt mit 4,056 *ccm* Säure genau zu erreichen, dann hat man

a *ccm* Lauge + 4,056 *ccm* Säure β normal = farblos neutral.

Zur Überführung von blassrot in neutral farblos sind jetzt nach (1)

$$\frac{20}{\mu \cdot \beta}(a + 4{,}056) = \frac{1}{10} \cdot \frac{a + 4{,}056}{a + 40{,}54}$$ Tropfen erforderlich.

Der kleinste Wert des letzten Bruches ist $\frac{1}{100}$, der grösste aber $\frac{1}{10}$.

Fall I. Es sei $\frac{1}{10}$ Tropfen = 0,005 *ccm* zum Übergang von blassrot in neutral farblos erforderlich, man muss dann mit 4,056—0,005 = 4,051 *ccm* blassrot erhalten; da aber die Bürette nur 4,00, 4,05, 4,10 *ccm* zu entnehmen gestattet, so erhält man beim Titrieren mit 4,05 rot, stärker als blassrot, und mit 4,10 farblos; der Fehler, vom Farblos in der Titration ausgehend, ist also 0,044 *ccm* Säure β normal. Man kann zeigen, dass er im Maximum — 0,05 *ccm* ist, also gleich 1 Tropfen der Säure β normal.

Fall II. Es sei $\frac{1}{100}$ Tropfen zur Überführung von blassrot in neutral farblos erforderlich; man muss dann mit 4,056—0,0005 = 4,0555 blassrot erhalten. Da die Bürette aber nur 4,00, 4,05, 4,10 zu entnehmen gestattet, so erhält man bei 4,05 rot, bei 4,10 farblos. Der Fehler beträgt 0,044; im Maximum wieder = 1 Tropfen der Säure β normal.

Aus A und C ersieht man: Ist die Konzentration der Bürettenflüssigkeit gleich oder grösser als die kritische, so schliesst die Titration auf 1 Tropfen genau ab und ihr maximaler Fehler an der verbrauchten Bürettenflüssigkeit ist $=$ 1 Tropfen $=$ 0,05 *ccm*.

Ist aber die Konzentration der Bürettenflüssigkeit kleiner als die kritische, so ist das Titrieren unsicher und schliesst nicht auf 1 Tropfen genau ab.

Wird Lauge mit Methylorange versetzt und mit Säure titriert, so ist der letzte Tropfen, der orange erzeugt, bei der Bürettenflüssigkeit in Abzug zu bringen.

Die obigen Berechnungen sind dann dieselben wie bei Phenolphthalein.

Die Konzentration, α normal, einer Kalilauge sei roh mit irgend einer Säure oder aus dem spez. Gewicht annähernd bestimmt.

Für eine genaue Titration erheben sich dann die Fragen:

1. Wieviel *ccm* a der Lauge sind zum Titrieren zu nehmen?
2. Welche Konzentration, β normal, muss die Säure in der Bürette haben?
3. Wie gross ist der Fehler der Titration?

Die Titration schliesst ab mit 1 Tropfen der Säure, der die rote Farbe in farblos verwandelt. Hat man mit Einschluss dieses Tropfens b *ccm* der Bürette verbraucht, so hat man

(4) . . . . . $a\,\alpha = b\,\beta$, d. h.

a $\times$ Konzentration von a $=$ b $\times$ Konzentration von b;

$$\text{hieraus } \alpha = \frac{b \,.\, \beta}{a},$$

und im Liter Lauge sind $\frac{b \,.\, \beta}{a}$ *ccm* Normalkalilauge vorhanden.

Da der maximale Fehler an b 1 Tropfen $=$ 0,05 *ccm* beträgt, so beträgt er bei α, sowie am Liter

$$0{,}05 \,.\, \frac{\beta}{a};$$

der prozentuale Fehler ist also $f = \frac{5}{b}\,\%$.

Der absolute Fehler ist also proportional der Konzentration der Säure, der prozentuale Fehler aber umgekehrt proportional dem Verbrauch an Säure und unabhängig von a und β; um den Fehler sehr klein zu machen, wird man also b so gross als möglich machen.

Der Vorteil der stärkeren Säure.

1. a *ccm* einer Lauge mögen b *ccm* 0,5 n-HCl erfordern, dann hat man

2. 2a *ccm* derselben Lauge erfordern b *ccm* n-HCl.

Der Fehler ist beidemal $\frac{5}{b}$ %. Wird die Lauge nach dem Zusatz des letzten Tropfens Säure neutral farblos, so fällt im ersten Falle der letzte Tropfen in eine $\frac{0{,}05 \,.\, {}^1/_2}{a+b} = \frac{0{,}05}{2a+2b}$ normale alkalische Flüssigkeit, im zweiten Fall aber in eine $\frac{0{,}05}{2a+b}$ normale, also in eine stärker alkalische Flüssigkeit. Vor Zusatz des letzten Tropfens Säure war im zweiten Fall die Flüssigkeit stärker rot gefärbt als im ersten Fall; die Titration im Fall II ist also schärfer. Nimmt man die Konzentration der Säure grösser als die kritische, so trägt man der etwaigen Verminderung der Empfindlichkeit des Indikators reichlich Rechnung; es kann sein, dass im obigen Fall I die Titration unter B fällt, während sie im Fall II unter A und C fällt. Nach Treadwell soll man zur Bestimmung der Carbonathärte eines Wassers 100 *ccm* mit Methylorange und mit 0,1 n-HCl titrieren; nach dem Chemiker-Kalender aber 200 *ccm* mit 0,2 n; es ist nach obigem ersichtlich, dass letzteres besser ist, obgleich nicht genauer.

Ist für a, b, μ die kritische Konzentration der Bürettenflüssigkeit β', so hat man nach (2)

(5) . . $\beta' = \frac{20}{\mu}(a+b)$ und ausserdem $a\alpha = b\beta'$.

Die Elimination von β' aus den beiden Gleichungen gibt

(6) . . . . . $a = \frac{b^2}{\frac{\alpha\mu}{20} - b}$.

Es muss also $b < \frac{\alpha\mu}{20}$ sein; für $b = \frac{\alpha\mu}{20}$ würde $a = \infty$.

Die Elimination von b aus den zwei Gleichungen (5) gibt: die zu a, α, μ kritische Konzentration der Bürettenflüssigkeit, ist

(7) . . . . . $\frac{10\,a}{\mu}\left(1+\sqrt{1+\frac{\mu\alpha}{5\,a}}\right)$.

Aufgabe 1. 40 *ccm* einer Kalilauge mit 0,1 n-HCl titriert, erforderten beim Indikator Methylorange 41,3 *ccm* Säure, beim Indikator Phenolphthalein 41,1 *ccm*. Welcher Art waren die Titrationen?

Bei Methylorange ist die kritische Konzentration $\beta' = \frac{20 \cdot 81{,}3}{10\,000} = 0{,}16$; da eine schwächere Säure verwendet wurde, so schliesst die Titration nicht mit einem Tropfen ab.

Bei Phenolphthalein ist $\beta' = \frac{20 \cdot 81{,}1}{20\,000} = 0{,}08$. Da die verwendete Säure stärker war, so schliesst die Titration mit einem Tropfen genau ab und die Lauge ist $a = \frac{41{,}1 \cdot 0{,}1}{40} = 0{,}13$ normal; maximaler Fehler $\frac{5}{b}\,\% = \frac{5}{41{,}1} = 0{,}12\,\%$.

Hat man eine 50 *ccm*-Bürette, so hat man, um den Titrationsfehler $\frac{5}{b}\,\%$ möglichst herabzusetzen, zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich $\frac{a\mu}{20} > 50$ und $\frac{a\mu}{20} < 50$.

Fall I. $\frac{a\mu}{20} > 50$, z. B. $\frac{a\mu}{20} = 90$. Man nimmt $b = 50$ und erhält für den Fall der Titration mit der kritischen Konzentration

$$a = \frac{b^2}{\frac{a\mu}{20} - b}.$$

Fall II siehe S. 182.

Aufgabe 2. Lauge $a = 0{,}5$, Indikator Methylorange, $1 : \mu = 1 : 10\,000$, HCl.

Es wird $\frac{a\mu}{20} = 250$.

Titration mit $b = 50$, also mit dem Fehler $^1/_{10}\,\%$.

$a = \frac{2500}{200} = 12{,}5$ *ccm*. Brauchbare Titration erhält man jetzt nicht nur mit $a = 12{,}5$, sondern auch mit beliebig grösserem a.

1. $a = 20$, $b = 50$ gibt $\beta = \frac{a\,a}{b} = 0{,}2$. Die kritische Konzentration für $a = 20$, $b = 50$ wäre nach (5) $\beta' = \frac{20 \cdot 70}{\mu} = 0{,}14$; da $\beta - \beta' = 0{,}06$ positiv ist, so hat man Titration C.

2. $a = 50$, $b = 50$ gibt $\beta = \frac{a\,a}{b} = 0{,}5$. Die kritische Konzentration für $a = 50$, $b = 50$ wäre $\beta' = \frac{20 \cdot 100}{10000} = 0{,}2$, da $\beta - \beta' = 0{,}3$ positiv, so hat man Titration C.

3. $a = 80,\ b = 50$ gibt $\beta = \frac{40}{50} = 0{,}8$, $\beta' = \frac{20 \cdot 130}{10000} = 0{,}26$, $\beta - \beta' = 0{,}5$, hieraus: Ist die Lauge etwa 0,5 normal, so nehme man $a = 20$, $\beta = 0{,}2$ oder $a = 50$, $\beta = 0{,}5$ oder $a = 80$, $\beta = 0{,}8$, für alle 3 Titrationen ist der maximale Fehler derselbe, die letzte Titration ist die schärfste, da $\beta - \beta'$ am grössten [1]).

Fall II. $\frac{a\mu}{20} < 50$, z. B. $\frac{a\mu}{20} = 30$; b muss < 30 sein, der maximale Fehler, kann also, wie man auch titrieren mag, nicht unter $\frac{100}{a\mu} = \frac{1}{6}\,\%$ herabgedrückt werden. Nimmt man $b = 25$, so erhält man für den Fall der Titration mit der kritischen Konzentration

$$a = \frac{b^2}{\frac{a\mu}{20} - b}.$$

Aufgabe 3. Kalkwasser $\alpha = 0{,}04$, Methylorange, $1 : \mu = 1 : 10000$, HCl.

$\frac{a\mu}{20} = 20$, Fehler immer grösser $^1/_4\,\%$.

Titration mit $b = 15$, Fehler $^1/_3\,\%$.

$a = \frac{225}{5} = 45\ ccm$. Brauchbare Titrationen mit $a \geqq 45$.

1. $a = 50,\ b = 15$ gibt $\beta = \frac{50}{25 \cdot 15} = \frac{2}{15} = 0{,}133$; die kritische Konzentration für $a = 50$, $b = 15$ wäre $\beta' = \frac{20 \cdot 65}{10000} = 0{,}130$.

$\beta - \beta' = 0{,}003$ positiv.

2. $a = 100,\ b = 15$ gibt $\beta = \frac{100}{25 \cdot 15} = \frac{4}{15} = 0{,}27$; $\beta' = \frac{20 \cdot 115}{10000} = 0{,}23$, $\beta - \beta' = 0{,}04$ positiv. Von den 2 Titrationen $a = 50$, $\beta = {}^2/_{15}$ und $a = 100$, $\beta = {}^4/_{15}$ mit demselben maximalen Fehler ist also die zweite die bessere.

Aufgabe 4. Kalkwasser $\alpha = 0{,}04$, Phenolphthalein, $1 : \mu = 1 : 20000$, HCl.

$\frac{a\mu}{20} = 40$, Fehler immer grösser als $^1/_8\,\%$.

Titration mit $b = 30$, Fehler $^1/_6\,\%$.

$a = 90$; $a \geqq 90$.

[1]) Für alle drei Titrationen ist $b = 50$, nimmt man b kleiner, z. B. $b = 40$, so erhält man Titrationen mit dem grösseren Fehler $^1/_8\,\%$.

1. $a = 90$, $b = 30$ gibt $\beta = {}^{3}/_{25} = 0{,}12$; die kritische Konzentration wäre 0,12; also die Titration A.

2. $a = 100$, $b = 30$ gibt $\beta = 0{,}133$, die kritische Konzentration ist $\frac{20 \cdot 130}{20000} = 0{,}130$. Titration C.

Die Titration mit Phenolphthalein erfolgt also mit halb so grossem maximalen Fehler, als die mit Methylorange.

Titration, wenn die Flüssigkeiten in der Vorlage und in der Bürette gleich normal sind.

$a = b$, $\beta = \alpha$. Die kritische Konzentration ist $\beta' = \frac{40\,a}{\mu}$, sie muss $\leqq$ als β sein, also $\beta = \alpha \geqq \frac{40\,a}{\mu}$, d. h. $a \leqq \frac{\mu\alpha}{40}$; ausserdem muss $b = a < \frac{\mu\alpha}{20}$ sein. Beides ist erfüllt, wenn $a < \frac{\mu\alpha}{40}$ genommen wird; der Fehler ist also, wie man auch titrieren mag, grösser als $\frac{5}{a} = \frac{200}{\mu.\alpha}\,{}^{0}/_{0}$, also bei Methylorange immer grösser als $0{,}4\,{}^{0}{}_{0}$, bei Phenolphthalein grösser als $0{,}2\,{}^{0}/_{0}$.

Aufgabe 5. Kalkwasser $\alpha = 0{,}04$, Methylorange, $HCl.a = 10$, $b = 10$, $\alpha = \beta = 0{,}04$: Fehler ${}^{1}{}_{2}\,{}^{0}/_{0}$, kritische Konzentration $\frac{20 \cdot 20}{10000} = 0{,}04$.

Im Vergleich zu den früheren Titrationen des Kalkwassers ist also der Fehler grösser.

Die allgemeine Vorschrift (F. P. Treadwell, Band II, Analytische Chemie 1913, Seite 476): Man mache die Flüssigkeit in Vorlage und Bürette annähernd gleich normal, ist also keineswegs zu empfehlen.

Die Reagenspapiere.

Gibt ein Tropfen einer $1 : \mu$ n-Kalilauge auf rotes Lackmuspapier gebracht noch eine merkliche Farbenänderung in blau, so nenne ich $1 : \mu$ die Empfindlichkeit des roten Lackmuspapiers gegen KOH. Bei der Bestimmung der Empfindlichkeit μ ist auch hier wieder bezüglich des Wassers das früher Gesagte zu beherzigen.

Die Empfindlichkeit von violettem Lackmuspapier gegen KOH ist 1 : 2000. Der Tropfen bildet dann beim Verlaufen einen merkbar blauen Ring, der allerdings nach einiger Zeit wieder verschwindet.

Einige Anwendungen aus der Praxis.

Bestimmung der Gesamtsäure im Wein. Die Vorschrift ist: 25 *ccm* Wein werden mit 0,33 (oder 0,25) n-Kalilauge titriert unter Tüpfeln auf violettes Lackmuspapier (am besten violettes Azolitminpapier Merck). Man berechnet auf Weinsäure; wurden a *ccm* Normalalkali verbraucht, so sind in 100 *ccm* Wein 0,1 . a *g* freie Säure. Der letzte Tropfen Säure ist abzuziehen.

Es handelt sich im allgemeinen um 0,5—1,25 % Säure; im 1. Fall ist der Wein $^1/_{15}$ normal, im letztern $^1/_6$ normal an Säure. Im 1. Fall hat man für b, wenn die Bürettenflüssigkeit 0,33 n ist. $25 . {}^1/_{15} = b . {}^1/_3$, $b = 5$ *ccm*. Kritisches $\beta' = \frac{20 . 30}{2000} = 0{,}3$, da $\beta = {}^1/_3$, so ist $\beta - \beta'$ positiv, die Titration schliesst auf 1 Tropfen genau ab: $f = {}^5/_5 = 1\,\%$.

Im 2. Fall hat man $25 . {}^1/_6 = b . {}^1/_3$, $b = 12{,}5$, $f = 0{,}4\,\%$, kritisches $\beta' = \frac{20 . 37{,}5}{2000} = 0{,}375$, die Titration schliesst also nahezu auf 1 Tropfen genau ab. Allgemein hat man: die zu a, μ, $\alpha = 0{,}067$ kritische Konzentration ist $\frac{10a}{\mu}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{{}^1/_{15}\,\mu}{5a}}\right)$; die zu a, μ, $\alpha = {}^1/_6$ kritische Konzentration ist $\frac{10a}{\mu}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{{}^1/_6\,\mu}{5a}}\right)$, also grösser als die vorige.

Da die Konzentration β der Bürettenflüssigkeit grösser, im Grenzfall aber gleich der kritischen sein muss, so hat man

$$\beta \geq \frac{10a}{\mu}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{{}^1/_6\,\mu}{5a}}\right).$$

$1 : \mu = 1 : 2000$ gibt für $a = 25$, $\beta > 0{,}36$ [$a = 30$, $\beta \geq 0{,}42$]. Die Vorschrift wird also besser ersetzt durch 25 *ccm* Wein und $^2/_5$ Normalalkali, statt $^1/_3$ Normalalkali.

Man hat dann $25 . {}^1/_{15} = b . 0{,}4$, $b = 4{,}2$, $f = 1{,}19\,\%$.
$25 . {}^1/_6 = b . 0{,}4$, $b = 10{,}4$, $f = 0{,}47\,\%$.

Bestimmung der temporären Härte des Wassers.

Ein Wasser, das im Liter 10 *mg* CaO enthält, d. h. ein Wasser, das 1 : 2800 normal an Ca ist, besitzt die Härte 1.

Ist das Wasser α normal, so ist also seine Härte $2800 \cdot \alpha$. Es gibt also $\alpha = 1 : 10000$ die Härte 0,28. Da es sich im allgemeinen um die Härten 5—28 handelt, so handelt es sich um Wasser, das 0,002 bis 0,01 normal ist. Die Vorschrift für die Bestimmung der Härte ist nach Treadwell: 100 *ccm* Wasser, mit Methylorange versetzt, sind mit 0,1 n-HCl zu titrieren. Wir haben nun $1 : \mu = 1 : 10000$.

Fall I. $a = 100$, $\alpha = \frac{1}{500}$, $\beta' = \frac{1}{10}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{1}{25}}\right) = 0{,}2$;

$b = \frac{a\alpha}{\beta} = 1$, Fehler 5%, Härte $\frac{28000}{500} = 5{,}6$;

absoluter Fehler 0,28 Härtegrade.

Fall II. $a = 100$, $\alpha = 0{,}01$, hierfür $\beta' = \frac{1}{10}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{1}{5}}\right) = 0{,}2$;

$b = 5$, Fehler 1%, Härte $\frac{2800}{100} = 28$;

absoluter Fehler 0,28 Härtegrade.

$a = 200$ gibt $\beta = 0{,}4$ und genau dieselben Fehler.

In der Vorschrift setze man also statt $^1/_{10}$ normal, besser $^1/_5$ normal.

Grössere Genauigkeit lässt sich, mit welcher Säure man auch titrieren mag, nicht erzielen, denn die 0,28 Härtegrade des Fehlers entsprechen einem Wasser 1 : 10000 normal und dies ist die Grenze des mit Methylorange Nachweisbaren (der letzte Tropfen Säure ist ja abzuziehen).

Die grösseren b, die man mit verdünnteren Säuren erhält, trügen und geben eine Titration, die nicht auf 1 Tropfen genau abschliesst.

Als wichtiges Ergebnis erhalten wir: Ist die roh bestimmte Konzentration der zu titrierenden Flüssigkeit α normal und die Empfindlichkeit des Indikators der Titration $1 : \mu$, so erfolgt die Titration auf 1 Tropfen genau, wenn man zu a *ccm* Flüssigkeit der Vorlage die Bürettenkonzentration $= \frac{10\,a}{\mu}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{\mu\alpha}{5\,a}}\right)$ normal verwendet. Der Fehler der Titration ist $\frac{5 \times \text{Bürettenkonzentration}}{a \times \text{Flüssigkeitskonzentration}}$ %.

Über die vorteilhaften Annahmen von a belehren die Beispiele.

Über die bromometrische Bestimmung des Phenols und der Kresole.

Von

Hugo Ditz.

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

[Eingegangen am 7. Januar 1929.]

Seit der vor mehr als 50 Jahren veröffentlichten Arbeit von W. F. Koppeschaar[1]) über die maßanalytische Bestimmung der Carbolsäure auf bromometrischem Wege war man vielfach bemüht, diese Methode für die Untersuchung der verschiedenen phenolhaltigen Produkte anwendbar zu machen. Die hier vorliegenden Schwierigkeiten bestanden u. a. darin, dass diese Produkte, von sonstigen nicht phenolischen Bestandteilen (Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren etc.) abgesehen, ausser dem Phenol meistens auch die isomeren Kresole (mitunter auch die höheren Homologen) enthalten. Bei dem verschiedenen Molekulargewicht der Homologen, und da die Kresole unter den von Koppeschaar angegebenen Bedingungen nicht das gleiche Bromaufnahmevermögen aufweisen, war sein Verfahren für solche Produkte nicht unmittelbar anwendbar.

Durch Feststellung des Bromaufnahmevermögens unter geänderten, genau einzuhaltenden Bromierungsbedingungen für das Phenol und die isomeren Kresole gelang es wohl, deren Bestimmung in gewissen Phenolgemischen zu ermöglichen. So führten die diesbezüglich von mir und F. Cedivoda[2]) veröffentlichten Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass bei Einhaltung bestimmter Bedingungen (Anwendung eines nicht zu grossen Bromüberschusses, Einwirkungsdauer des Broms von einer Minute) o- und p-Kresol je 2, m-Kresol und Phenol je 3 Atome Brom per Molekül aufnehmen, während bei Anwendung eines grossen Bromüberschusses und Einhaltung einer anderen bestimmten Arbeitsweise o- und p-Kresol je 3 Atome, Phenol und m-Kresol je 4 Atome aufnehmen. Auf Grund des zuerst angegebenen Bromaufnahmevermögens ist es bei

[1]) Diese Ztschrft. **15**, 233 (1876).

[2]) Über das Verhalten des Phenols und der isomeren Kresole gegen Brom mit Rücksicht auf deren quantitative Bestimmung in ihren Gemischen, Ztschrft. f. angew. Chem. **12**, 873, 897 (899). In dieser Abhandlung ist auch die einschlägige ältere Literatur kritisch besprochen worden. Vergl. auch W. Vaubel, ebenda **12**, 1031 (1899) und H. Ditz, ebenda **12**, 1155 (1899), ferner H. Ditz, ebenda **14**, 160 (1901); vergl. auch diese Ztschrft. **40**, 490 (1901).

bekanntem Gewicht des Phenolgemisches prinzipiell möglich, in Phenolgemischen o- und p-Kresol neben m-Kresol, sowie o- und p-Kresol neben Phenol mit für technische Zwecke ausreichender Genauigkeit quantitativ zu ermitteln. Als dann F. Raschig[1]) sein bekanntes Verfahren zur Bestimmung von Metakresol in Kresolgemischen veröffentlichte, machte ich[2]) auf die mit Cedivoda auf Grundlage der angeführten Untersuchungen angegebene Methode, die allerdings für diesen Zweck nur bei Abwesenheit von Phenol (Carbolsäure) und höheren Phenolen (Xylenolen) anwendbar ist, aufmerksam. Für die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Gesamtphenolen in phenolhaltigen Produkten, die neben Carbolsäure alle 3 isomeren Kresole oder event. noch höhere Homologe enthielten, war daher die bromometrische Bestimmung zunächst nur so durchführbar[3]), dass man unter ganz gleichen Bedingungen einerseits in einem aliquoten Teil der Phenollösung die Menge des aufgenommenen Broms bestimmte, andererseits in einer bestimmten Gewichtsmenge der aus der Lösung isolierten, reinen, wasserfreien Phenole das spezifische Bromaufnahmevermögen derselben feststellte, so wie dies prinzipiell von H. Ditz und R. Clauser[4]), speziell für die Analyse des Lysols, durchgeführt worden ist.

Auch in den letzten Jahren war die Methodik für die Bestimmung der Phenole in phenolhaltigen Produkten immer wieder Gegenstand von Untersuchungen. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, dass die üblichen oder vorgeschriebenen Methoden in mancher Hinsicht nicht befriedigten, zum anderen Teile die zunehmende Verwendung der Phenole sowie neuere technische Probleme, wie z. B. die Gewinnung von Phenolen aus Urteerölen, dann die Frage der Entphenolung der Rohammoniakwässer der Kokereien und Gaswerke, bezw. der Kokereiabwässer (oder auch von Abwässern beim Generatorbetrieb) rasch durchführbare und zuverlässige Untersuchungsmethoden für die Bestimmung der Phenole in solchen Produkten wünschenswert machten. Einige dieser in letzter Zeit veröffentlichten Arbeiten, soweit sie mit den erwähnten eigenen Arbeiten im Zusammenhang stehen, sollen nachstehend besprochen werden.

---

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **13**, 759 (1900); vergl. diese Ztschrft. **40**, 496 (1901).

[2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **13**, 1050 (1900).

[3]) Ditz und Cedivoda, ebenda **12**, 901 (1899).

[4]) Chem. Ztg. **22**, 732 (1898).

In einer in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung von K. K. Järvinen[1]) wird einleitend darauf hingewiesen, dass keine von den üblichen Methoden zur Bestimmung des Kresolgehaltes in Rohkresol oder Lysol ganz genau ist, was wohl zu immer neuen Versuchen und Methoden Veranlassung gegeben hat, «wie man auch aus einer Übersicht in G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 3. Band, sieht».

Über das gewichtsanalytische Verfahren, bei welchem die mit Äther ausgeschüttelten Kresole getrocknet und gravimetrisch bestimmt werden, wird bemerkt: «Aber man erhält dabei kein konstantes Gewicht, weil die Kresole flüchtig sind und bei etwa 200° C sieden. Wenn man nicht ganz genau weiss, wie lange man trocknen muss usw., so erhält man keine brauchbaren Resultate.» Dann werden die Ergebnisse eigener Versuche mitgeteilt:

«1 *g* Phenol wurde in 50 *ccm* einer Mischung von gleichen Teilen Äther und bei 50° C siedendem Benzin in einem 150 *ccm*-Fettkolben gelöst. Das Lösungsmittel wurde auf dem Wasserbade eben verdampft und der Kolben bei 75° C in einem Trockenschrank getrocknet. Nach je 10 Minuten wurde der Kolben nach Abkühlen in Wasser gewogen ...» «Die Gewichtsabnahme, welche zuerst über 200 *mg* war, sank nach 50 Minuten auf 32 *mg*. Man erhielt das ursprüngliche Gewicht der Phenole ungefähr, wenn man das Gewicht nimmt, bei welchem die Abnahme unter 100 *mg* sank.» Ferner wurde eine Kresollösung, enthaltend 1,475 *g* Kresol mit Äther-Benzin ausgeschüttelt und in gleicher Weise die Gewichtsabnahme festgestellt. «Hier erhält man das Gewicht, wenn die letzte Abnahme unter 100 etwa 60 *mg* war.» — Bei einigen Analysen von Lysolen wurde das Trocknen abgebrochen, wenn die letzte Gewichtsabnahme etwa 60 *mg* auf 1—2 *g* Kresole betrug und man erhielt so z. B. 47,7% Kresole statt 49,5% usw. «Die Versuche gaben immerhin einen Anhaltspunkt, wie lange man trocknen muss, um trockene und reine Kresole für weitere Bestimmungen zu erhalten. Um sicher zu sein, trockneten wir die Kresole, von welchen die Bromzahl, wie weiter unten beschrieben wird, bestimmt wurde, $^1/_2$ Stunde bei 100° C.»

Nun folgen die Ergebnisse von Versuchen über die bromometrische Bestimmung von Phenol und einem Phenol-Kresolgemisch mit selbst hergestelltem Lysol, auf Grund welcher ein Analysengang für die

[1]) Über die Bestimmung des Phenols und Kresols. Diese Ztschrft. **71**, 108 (1927).

Untersuchung von Lysol beschrieben wird. Danach werden die Phenole von den Fettsäuren (Ölsäure) durch Fällung derselben mit Bariumchloridlösung (in alkalischer Lösung) getrennt. Ein Teil des die Phenole enthaltenden, auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Filtrates (Lösung A) wird nach dem Ansäuern mit einer Mischung von Äther-Benzin ausgeschüttelt; nach dem Abdampfen des Lösungsmittels werden die Phenole $^1/_2$ Stunde bei 100° getrocknet (vergl. oben), gewogen und dann in Natronlauge gelöst; in einem aliquoten Teil dieser Lösung (B) wird mittels Bromat-Bromidlösung von bekanntem Gehalt die «Bromzahl» ermittelt. In gleicher Weise wird nun der Bromverbrauch in einem aliquoten Teil des ursprünglichen Filtrates (Lösung A) bestimmt. Der Bromverbrauch der Lösung A, durch die «Bromzahl» dividiert, gibt nun die Menge der Phenole im Lysol.

Dieser Analysengang für die Untersuchung des Lysols entspricht nun im Prinzip und (von noch zu besprechenden Einzelheiten abgesehen) auch in der Art der Durchführung vollständig der erwähnten, von mir und R. Clauser vor mehr als 30 Jahren veröffentlichten Methode zur Untersuchung von Lysol und ähnlichen Produkten. Diese Arbeit, in der die Trennung der Phenole von den Fettsäuren durch Fällung derselben als Baritsalze und die Bestimmung der Phenole auf bromometrischem Wege mit Hilfe des in der beschriebenen Weise ermittelten Bromaufnahmevermögens der Phenole erstmalig angewendet worden ist, wird von Järvinen überhaupt nicht erwähnt. Dies ist um so auffallender, als er, wie früher zitiert, auf die Übersicht in G. Lunges Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden verweist und dort die Methode von Ditz und Clauser angegeben ist[1]). Auch wenn die in Einzelheiten etwas abgeänderte Art der Ausführung in dem Analysengang von Järvinen die Methode wesentlich verbessern würde, hätte der Hinweis auf die Identität der Grundlagen mit unserer Methode wohl nicht unterlassen werden dürfen.

Während gemäß unserer Arbeitsweise die Fällung der Ölsäure in der mit Salzsäure neutralisierten Lösung mit überschüssigem Bariumchlorid unter Zusatz von Baritwasser erfolgen soll, wird nach Järvinen in der alkalischen Lösung nur mit $BaCl_2$ gefällt. Während wir den Niederschlag der Bariumsalze vollständig auswaschen und das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen bringen, soll nach Järvinen nach der

[1]) In den früheren Auflagen war sie dort ausführlich beschrieben, vergl. Lunge-Berl, Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. 3, S 441 (1911).

Fällung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und nun die Flüssigkeit filtriert werden. Damit zusammenhängend wird von ihm eine Korrektur für das Volumen des Niederschlags angegeben. Die Ausschüttelung des angesäuerten Filtrates führt er mit einer Mischung von gleichen Teilen Äther und Benzin (statt mit Äther allein nach unseren Angaben) durch. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels auf dem Wasserbade werden die Phenole vor der Wägung $^1/_2$ Stunde bei 100° C getrocknet, während nach unserer ursprünglichen Vorschrift ein 2—3 stündiges Trocknen bei 100—110° erfolgen soll.

Für die Ermittelung des Bromaufnahmevermögens (der «Bromzahl») des Phenolgemisches muss dieses rein und wasserfrei zur Wägung gelangen. In der einleitend erwähnten Arbeit (mit F. Cedivoda) wird von uns darüber folgendes gesagt: «Im reinen, wasserfreien Zustand erhält man das Phenolgemisch, indem man die ätherische Lösung desselben über Chlorcalcium oder Natriumsulfat trocknet, den Äther abdestilliert und den Rückstand von anhaftendem Äther und u. U. Spuren von Wasser befreit. Da der Äther sehr hartnäckig von den Phenolen selbst noch über 100° zurückgehalten wird, müssen die Phenole, wie dies einer von uns (D.) mit Clauser bei der Bestimmung der Gesamtphenole im Lysol u. dergl. bereits getan hat, bei einer Temperatur von 100—110° durch mehrere Stunden getrocknet werden.»

«Um diese langwierige Trocknung sowie die hierbei stattfindende Verflüchtigung der Phenole zu umgehen, fraktionieren wir die nach dem Abdestillieren des Äthers (die Destillation wird gleich im Fraktionskolben durchgeführt) zurückbleibenden Phenole, wobei es leicht gelingt, die noch vorhandenen Äther-, bezw. Wasserspuren zu entfernen, indem man die Temperatur zwei- bis dreimal bis fast 180° steigert. Es gehen dabei mit dem Wasser und Äther nur ganz minimale Mengen der Phenole mit.» Diese Arbeitsweise wurde an Stelle der früheren, als rascher durchführbar und zu sicheren Ergebnissen führend, angewendet und auch bei späterer Gelegenheit von mir [1]) wieder empfohlen.

In neuerer Zeit ist auf dieses selbst bei relativ höheren Temperaturen stattfindende Zurückhalten von Wasser und Äther durch Phenole wieder mehrfach hingewiesen worden. So hat O. Schmatolla[2])

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem, **13**, 1050 (1900).

[2]) Über einige Fehler in der Prüfungsvorschrift des Liquor Cresoli saponatus D. A. B. V, Pharm. Ztg. **65**, 620 (1920); Chem. Ztg. **45**, Chem. techn. Übersicht S. 42 (1921); Chem. Zentrbl. **91**, IV, 728 (1920).

angegeben, dass sich Kresol nicht in der vom Arzneibuch vorgeschriebenen Weise mit Äther entwässern und bestimmen lässt, sondern mindestens 4 % Wasser und 5—10 % Äther zurückhält, und dass, um die letzten Reste Wasser zu entfernen, man es auf 190° erhitzen muss. Kurze Zeit darauf hat A. Lazar[1]) auf das Festhaltungsvermögen der Kreosote für organische Lösungsmittel hingewiesen. Beim Verdampfen von ätherischen Kreosotlösungen auf dem Wasserbade wird trotz längeren Erhitzens der Äther nicht quantitativ entfernt. Nach der von Lazar abgeänderten gravimetrischen Bestimmungsmethode soll die ätherische Lösung der reinen aus den Teerölen erhaltenen Kreosote mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, nach der Filtration der Äther in einem Destillierkölbchen auf dem Wasserbade soweit als möglich abdestilliert werden, worauf weiter mit kleinen Flämmchen erhitzt wird, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 150° gestiegen ist. Das Thermometer wird dann aus der Flüssigkeit in die gewöhnliche Destillierstellung gebracht, und «man kann es nun durch weiteres vorsichtiges Erhitzen ohne Verlust an Kreosot dahin bringen, dass die Kreosotdämpfe allmählich bis an die Thermometerkugel steigen und die letzten Reste von Lösungsmittel vor sich hertreiben. Sodann entfernt man die Flamme, lässt abkühlen und wägt».

Diese fast gleichzeitig von Schmatolla und Lazar gemachten Angaben über das Zurückhalten von Wasser und Äther durch Phenole selbst bei relativ höheren Temperaturen, bezw. die von ihnen angegebene Arbeitsweise, um ausgeätherte Phenolgemische von den restlichen Äther- und Wassermengen zu befreien, bilden also eine Bestätigung der von mir früher wiederholt gemachten Mitteilungen, die allerdings in den genannten Veröffentlichungen keine Erwähnung gefunden hatten. Dies veranlasste mich, auf die von mir und meinen Mitarbeitern gemachten Beobachtungen neuerdings[2]) hinzuweisen. Auch die von Franz Fischer und Heinrich Gröppel[3]) angegebene Arbeitsweise, wonach man bei der Bestimmung der Carbolsäure in aus Teeren abgeschiedenen Phenolgemischen durch Ermittelung des Erstarrungspunktes das Phenolgemisch

[1]) Über die Bestimmung der sauren Bestandteile in Teerölen, insbesondere in Urteerölen, Chem. Ztg. **45**, 197 (1921).

[2]) Über die quantitative Entfernung des Wassers aus bei der Untersuchung phenolhaltiger Produkte abgeschiedenen Phenolgemischen, Ztschrft. f. angew. Chem. **34**, I, 634 (1921).

[3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **30**, I, 76, 124 (1917); vergl. diese Ztschrft. **68**, 258 (1926).

zwecks Entfernung vorhandenen Wassers kurze Zeit kocht, steht damit in Übereinstimmung. Auch habe ich in der vorerwähnten Abhandlung darauf hingewiesen, dass das von uns erstmalig beobachtete eigenartige Verhalten der Phenole gegenüber Äther insofern auch von technischem Interesse geworden ist, als auf dem Festhaltungsvermögen der Phenole für organische Lösungsmittel das Verfahren von Brégeat[1]) zur Absorption von Äther-, Alkohol-, Benzoldämpfen usw. aus Gasen beruht, bei dem als Waschflüssigkeit ein Gemisch von Kresolen benutzt wird.

Auch nach Erscheinen meiner Abhandlung (1921) ist die Frage des Zurückhaltens von Äther in Kresolen gelegentlich wieder in der Fachliteratur behandelt worden. So wird bei Besprechung einer von L. Frank[2]) beschriebenen neuen Methode zur Bestimmung des Kresolgehaltes in Kresolseifenlösungen von O. Schmatolla[3]) unter Hinweis auf seine frühere Veröffentlichung erneut hervorgehoben, dass es unmöglich ist, durch Abdunsten bei 100° ein ätherfreies Kresol zu erhalten, indem dabei viel Kresol mit verdunstet und dafür noch Äther und Wasser im Kresol zurückbleiben, so dass man scheinbar richtige Zahlen erhalten kann.

In einer vor etwa 2 Jahren erschienenen Abhandlung «Über die Bestimmung der Phenole im Rohammoniakwasser der Kokereien und Gasanstalten» wurde von Fr. Ulrich und K. Kather[4]) zur Prüfung des bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phenole möglichen Einwandes, dass eine quantitative Extraktion der Phenole, vor allem der sehr wasserlöslichen Carbolsäure, wegen des eigenen Lösungsvermögens des Äthers in Wasser kaum zu erreichen ist, einige Versuche durchgeführt. Einmal wurde das Phenol mittels Äthers extrahiert, nach dem Trocknen des ätherischen Auszugs über Natriumsulfat (5—6 Stunden) der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Reinbenzol aufgenommen, diese Lösung mit Natronlauge (15%ig) gewaschen und die Natriumphenolatlösung klargedampft; die Phenole wurden nach dem Ausfällen wieder mit Äther extrahiert und nach mehrstündigem Trocknen über Natriumsulfat nach

[1]) Über das Verfahren von Brégeat sind in der Folge eine Reihe von Veröffentlichungen [vergl. z. B. Chem. Ztg. **51**, 101 (1927)] erschienen, ohne dass die erstmalige Beobachtung der dem Verfahren zu Grunde liegenden Tatsache irgendwie erwähnt worden wäre.

[2]) Chem. Ztg. **46**, 390 (1922); vergl. diese Ztschrft. **65**, 93 (1924/25).

[3]) Bestimmung des Kresols in Kresolseifenlösungen, Chem. Ztg. **46**, 661 (1922).

[4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 229 (1926).

dem Abdampfen des Äthers zur Wägung gebracht. Andererseits wurde die nicht extrahierte Menge an Phenolen nach der (etwas modifizierten) Methode von Koppeschaar bestimmt. Diese mit Carbolsäure, o-, m- und p-Kresol durchgeführten Versuche führten zu folgendem Ergebnis: «Obgleich besonders bei der Carbolsäure und m-Kresol die im Wasser verbliebene Menge zu rund 4 % der ursprünglichen bestimmt werden konnte, liegen doch alle ausgewogenen Werte etwas höher, als es den tatsächlichen Verhältnissen entspricht; dies rührt daher, dass die Phenole Wasser und auch Äther gelöst enthalten, die, wie bekannt sein dürfte, äusserst hartnäckig festgehalten werden. Daher gleicht sich der kleine Verlust, welcher durch die Ätherextraktion entstehen kann, wieder aus.»

Auch hier wird also (wieder ohne Literaturhinweis) angegeben, dass die Phenole äusserst hartnäckig Wasser und Äther zurückhalten. Dass sich, wie angegeben, dadurch aber der Verlust, welcher durch die Ätherextraktion entstehen kann, wieder ausgleicht, ist allerdings aus ihren Versuchsergebnissen, die nachstehend wiedergegeben sind [1]), nicht zu entnehmen.

Phenol	A Konzentration g im l	B Extrahiert u. gewogen g	C Nicht extrahierbar (nach Koppeschaar bestimmt)	D Fehler bei der gewichtsanalyt. Bestimmung gegenüber Sollwert
1. Carbolsäure	3,11	3,18	0,14 g = 4,5 %	+ 0,07 g = + 2,25 %
2. o-Kresol . .	2,51	2,65	0,00 g = 0,0 %	+ 0,14 g = + 5,57 %
3. m-Kresol . .	2,27	2,51	0,09 g = 3,97 %	+ 0,24 g = + 10,60 %
4. p-Kresol . .	2,63	2,79	0,005 g = 0,19 %	+ 0,16 g = + 6,08 %

Aus den unter D angegebenen Zahlen lässt sich ersehen, dass die Fehler bei der gewichtsanalytischen Bestimmung die bromometrisch ermittelten, nicht extrahierbaren Mengen bei den Kresolen übersteigen. Beim m-Kresol z. B. waren 3,97 % nicht extrahierbar, während der Fehler bei der gewichtsanalytischen Bestimmung + 10,6 % beträgt. Obwohl also 3,97 % des m-Kresols durch Äther nicht extrahiert werden konnten, wurden durch die Ätherextraktion um 10,60 % zuviel gefunden. Das ist der bei der gewichtsanalytischen Bestimmung tatsächlich

[1]) Die Prozentzahlen unter C sind im Original angegeben zu: 4,3 %, 0,0 %, 4,20 %, 0,20 %; genau gerechnet ergeben sich aber die obigen Zahlen. Die Zahlenreihe D ist im Original nicht enthalten, sondern von mir berechnet worden.

beobachtete Fehler, der durch das nicht extrahierbare m-Kresol nicht ausgeglichen worden ist. Würde ällerdings das m-Kresol vollständig extrahierbar gewesen sein, also für das m-Kresol statt 2,51 *g* 2,60 *g* bei der gewichtsanalytischen Methode resultieren, so wäre der Gesamtfehler entsprechend grösser, nämlich 0,24 + 0,09 = 0,33 *g* = 14,37%. Demgemäß müssten auch die 2,51 *g*, die nach der Extraktion zur Wägung gebracht worden sind, da nur 2,27—0,09 = 2,18 *g* m-Kresol extrahiert worden sind, 0,33 *g* Äther enthalten haben. Bezogen auf die tatsächliche Menge des m-Kresols würde dieses also 15,1% seines Gewichtes Äther und Wasser zurückgehalten haben.

Bei den anderen Phenolen sind die durch die Zurückhaltung von Äther und Wasser bedingten Fehler nach den Versuchsergebnissen von Ulrich und Kather kleiner als beim m-Kresol, ein Ausgleich gegenüber den Verlusten bei der Ätherextraktion tritt aber in keinem Falle ein. Diese zahlenmäßig richtig gestellte Interpretation der Versuchsergebnisse von Ulrich und Kather ist hier im Zusammenhange mit der allgemein behandelten Frage der Erzielung reiner trockener Phenole (aus ätherischen Lösungen) für die nachfolgende gewichtsanalytische [1]) oder für die bei der bromometrischen Bestimmung erforderliche Ermittelung des Bromaufnahmevermögens der Phenole erörtert worden [2]).

Aus den vorstehenden Ausführungen muss man wohl schliessen, dass das von Järvinen in seinem Analysengang empfohlene halbstündige Trocknen bei 100° C kaum ausreichen wird, um die Kresole für die Bestimmung der Bromzahl rein und trocken zur Wägung zu bringen. Seine Versuche über die Gewichtsabnahme der aus der Äther-Benzinlösung erhaltenen Phenole beim Erhitzen auf 75° C könnten,

[1]) Auch in einer Abhandlung von H. Bach und H. Uthe, Über die Bestimmung des Phenolgehaltes in Gaswässern (Ammoniakrohwässern) und Abwässern von den Kokereinebenprodukten (Gaswerken usw.), Brennstoffchemie 8, 120 (1927), ist angegeben, dass die bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phenole erzielbaren Werte im allgemeinen zu hoch ausfallen, weil u. a. „es auch sehr schwierig ist, die schliesslich erhaltenen Phenole völlig vom Lösungsmittel und Wasser freizubekommen".

[2]) Für die Arbeit von Ulrich und Kather ist sie auch insofern von Interesse, als die gewichtsanalytische Äther-Extraktionsmethode auf Grund der erwähnten Beurteilung in der Fehlergrenze als Vergleichsverfahren für ihre neue Methode zur Bestimmung der Phenole (mit Anwendung der modifizierten Koppeschaarschen Methode) in Rohammoniakwässern usw. herangezogen worden ist.

entgegen seiner Annahme, schon deshalb keinen Anhaltspunkt darüber geben, wie man trocknen muss, weil die mögliche Festhaltung von Wasser und Äther von ihm nicht in Betracht gezogen worden ist.

Für die bromometrische Bestimmung der Phenole hat Järvinen Versuche mit Phenol und einem Phenol-Kresolgemisch durchgeführt, über dessen Zusammensetzung er (S. 110) folgendes angibt: «Es wurde ein Phenol-Kresolgemisch mit dem Siedepunkt 185—200° C bereitet. Es enthielt also ungefähr gleichviel Phenol und Kresol.» Dann heisst es (S. 111): «Das angewandte Kresol enthielt, wie aus verschiedenen Eigenschaften hervorging, ungefähr gleiche Mengen Phenol und Kresol. Die erreichte Bromzahl 4 würde darauf deuten, dass in der Kälte unter gewöhnlichen Bedingungen sich nur Dibromkresol und Tribromphenol bilden. Die theoretische Bromzahl für Tribromphenol ist nämlich 5,11, für Dibromkresol 2,96 und das Mittel von diesen 4,04.» Die Titrationsversuche wurden so durchgeführt, dass 10,0 *ccm* der Phenol-Kresol-Lösung, enthaltend 0,115 *g* Phenole, mit 50 *ccm* Wasser verdünnt, mit verschiedenen Mengen Bromatlösung versetzt und mit 20 *ccm* 2 n-Salzsäure angesäuert wurden. Nach $^1/_2$ Stunde wurden 10 *ccm* 20%ige KJ-Lösung zugefügt; das überschüssige Jod wurde mit Thiosulfatlösung zurücktitriert, wobei gegen Ende der Titration Stärkelösung und 5 *ccm* Chloroform zugefügt wurden[1]). Gemäß den von Järvinen (S. 111) mitgeteilten Versuchszahlen nimmt bei steigendem Überschuss an Bromat die Bromzahl zu. Nachstehend sind diese Versuchsergebnisse angeführt, um dazu einiges zu bemerken.

Bromat zugesetzt *ccm*	Überschuss an Br *mg*	Verbrauchte Br-Menge *mg*	Bromzahl
30	93,6	395,4	3,438
50	380,8	434,4	3,777
100	1187,2	443,2	3,854
120	1197,6	459,2	3,993

Dass die bei dem letztangeführten Versuch erreichte Bromzahl 4 nach Järvinen darauf deuten soll, dass sich nur Dibromkresol und Tribromphenol bilden, ist aus mehrfachen Gründen kaum zutreffend.

[1]) Über den Zusatz von Chloroform vergl. diese Ztschrft. **48**, 645 (1909), worauf auch Järvinen verweist.

Aus den von Ditz und Cedivoda[1]) durchgeführten Untersuchungen ist es wohl bekannt, dass beim o- und p-Kresol die Bromaufnahme, bezw. der Bromverbrauch bei grösserem Bromüberschuss zunimmt. Bei einem relativ geringen Bromüberschuss (von etwa 25—30% der verbrauchten Brommenge) werden bei einer Einwirkungszeit von 1 Minute vom o- und p-Kresol annähernd 2, vom m-Kresol 3 Bromatome aufgenommen. Bei einem Bromüberschuss von etwa 60% und einer Einwirkungszeit von einer Viertelstunde[2]) wurden vom p-Kresol schon 2,34 Atome Br aufgenommen. Bei grösserem Bromüberschuss und längerer Einwirkungsdauer bilden nämlich p- und o-Kresol Tribromderivate, die bei Zusatz der KJ-Lösung das 3. Bromatom nur sehr langsam und unvollständig abgeben. Das m-Kresol kann bei entsprechendem Bromüberschuss auch ein 4. Bromatom aufnehmen, das aber in Gegenwart von KJ verhältnismäßig rasch und weitgehend wieder abgegeben wird.

Bei dem von Järvinen angegebenen Versuch mit 30 *ccm* Bromatlösung beträgt der Bromüberschuss rd. 24%, so dass bei der Einwirkungszeit von $^1/_2$ Stunde o- und p-Kresol mindestens 2 Br, m-Kresol 3 Br aufnehmen müssten. In Gegenwart grösserer Mengen m-Kresol müssten also schon bei diesem Versuch zweifellos mehr als 2 Br aufgenommen werden. Die Bromzahl wurde aber nur zu 3,438 ermittelt, während Järvinen aus den theoretischen Bromzahlen für Tribromphenol und Dibromkresol unter der Annahme, dass das Phenolgemisch zu ungefähr gleichen Teilen Phenol und Kresol enthält, 4,04 berechnet hat.

Bei dem mit 120 *ccm* Bromatlösung durchgeführten Versuch beträgt der Bromüberschuss rd. 260% vom verbrauchten Brom. Unter diesen Umständen sollten die Kresole, zumal bei Gegenwart grösserer Mengen m-Kresol, weit über 2 Atome Br per Molekül aufnehmen. Nach in der angeführten Arbeit von Fr. Ulrich und K. Kather mitgeteilten Versuchen nimmt p-Kresol bei einem Bromüberschuss von etwa 300% bei etwa einstündiger Einwirkung 3,04 Atome Br auf, o-Kresol unter

---

[1]) a. a. O., vergl. auch H. Ditz und F. Bardach, Biochem. Ztschrft. **37**, 272 (1911), **42**, 347 (1912); vergl. diese Ztschrft. **52**, 57 (1913).

[2]) Järvinen gibt an, dass die Zeit kaum eine Rolle spielt, da er fast dieselben Resultate erhielt, wenn die Einwirkung eine Viertelstunde oder 1—2 Stunden dauerte. Meinen Erfahrungen nach spielt der Zeitfaktor wohl auch eine Rolle, besonders bei der Aufnahme des dritten Bromatomes beim o- und p-Kresol, was auch mit in neueren Arbeiten von anderer Seite gemachten Feststellungen (vergl. später) übereinstimmt.

gleichen Verhältnissen 3,08 und m-Kresol (bei etwa 270% Br-Überschuss) etwa 3,05 Atome Br auf. Auch diese Feststellungen [1]) sprechen dafür, dass bei dem letzterwähnten Versuch von Järvinen, bei dem die Bromzahl 4 annähernd erreicht wurde, keinesfalls nur Dibromkresol (neben Tribromphenol) entstanden sein kann. Sind also die von Järvinen angegebenen Zahlen richtig, so wäre dies wohl nur so erklärlich, dass entweder das verwendete Phenol-Kresolgemisch nicht aus ungefähr gleichen Teilen Phenol und Kresol bestanden hat, sondern Kresole in stark überwiegender Menge enthielt, oder aber das eingewogene Phenolgemisch war nicht rein, bezw. trocken, so dass die verwendete Lösung des Phenolgemisches weniger Phenole enthielt als angegeben erscheint.

Über den Reinheitsgrad seiner Präparate wird von Järvinen nichts Näheres gesagt. Eine Bemerkung darüber, ob im Phenolgemisch alle drei isomeren Kresole enthalten waren, fehlt. In der Zusammenfassung wird gesagt: «In der Kälte nimmt reines Phenol unter geeigneten Bedingungen konstant drei Halogenatome auf, während die Kresole etwa zwei aufnehmen.» Mit den reinen Kresolen sind aber überhaupt keine Versuche durchgeführt worden.

Bei der (S. 112) als Beispiel mitgeteilten Analyse des selbsthergestellten Lysols betrug der Bromüberschuss bei Titration der Lösung B (Bestimmung der Bromzahl) 88,3% vom verbrauchten Brom. Die Bromzahl wurde zu 3,858 ermittelt. Da hier anscheinend wieder das gleiche Phenol-Kresolgemisch zur Verwendung gekommen ist, so würde wieder, falls dasselbe ungefähr gleiche Teile Phenol und Kresol enthalten hätte, die Bromierung nicht einmal bis zum Dibromkresol erfolgt sein, was nach obigen Darlegungen nicht erklärlich erscheint.

Ungefähr die gleiche Bromzahl (3,854) ist bei dem in der Tabelle (S. 111 seiner Abhandlung vergl. früher) angegebenen 3. Versuch mit dem Phenol-Kresolgemisch bei einem Bromüberschuss von etwa 268% angegeben. Järvinen bemerkt wohl zu den Versuchen mit selbst hergestelltem Lysol: «Diese Versuche zeigen wiederum, dass die Bromzahl mit der angewandten Menge Bromat wächst, aber hier doch

[1]) Auch P. W. Danckwortt und G. Siebler, Die bromometrische Bestimmung der Kresole, Arch. der Pharm. **264**, 439 (1926), haben unter anderen Bedingungen (Bromüberschuss bis zu 300%, Bromierungszeiten bis zu 72 Stunden) festgestellt, dass die 3 Kresole etwa 3 Atome aufnehmen. Die dort beschriebene Arbeitsweise wird auch für die Untersuchung von Kresolpräparaten, wie Lysol, Creolin, empfohlen.

weniger, weil die Lösung verdünnter war, als in den vorigen Versuchen.» Weiter heisst es: «Wenn die Lösung verdünnter war, wurde die Bromzahl kleiner — — —». Nun war aber bei der als Beispiel angeführten Lysolanalyse (vergl. oben) gegenüber den früheren Versuchen die Lösung an Phenol viel verdünnter, der Bromüberschuss kaum $^1/_3$ so gross und die Bromzahl ungefähr die gleiche, während sie tatsächlich niedriger sein sollte. Auch diese und andere Unstimmigkeiten dürften durch die früher angedeuteten Umstände erklärbar sein.

Wenn Järvinen sagt: «Um also brauchbare Resultate zu erhalten, müssen die Versuchsbedingungen: Volumen, Acidität, Bromüberschuss und Kresolmenge sowohl bei der Bestimmung der Bromzahl als auch bei der Analyse der Lysollösung möglichst gleich sein,» so kann dem mit der Ergänzung zugestimmt werden, dass die für die Ermittelung des spezifischen Bromaufnahmevermögens (Bromzahl) des Phenolgemisches aus der Lösung extrahierten Phenole in vollständig reiner und trockener Form zur Wägung gebracht werden müssen, was bei der Arbeitsweise von Järvinen anscheinend nicht der Fall war.

Die vorstehenden Ausführungen wurden vor mehr als einem Jahre, bald nach Erscheinen der Abhandlung von Järvinen niedergeschrieben, wegen anderer dringender Arbeiten aber nicht abgeschlossen und zur Veröffentlichung gebracht. Inzwischen ist vor einigen Monaten eine zweite Abhandlung von Järvinen[1]) erschienen, welche manche Angaben seiner ersten Abhandlung abändert. So wird nun gesagt, dass das halbstündige Trocknen der ausgeschiedenen Kresole nicht immer genügt, Zeit und Temperatur bei seinen Versuchen nicht genau innegehalten wurden, oft 1—2 Stunden bei 100—115° C getrocknet wurde. Schliesslich heisst es diesbezüglich: «Um noch sicherer ganz trockene Kresole zu erhalten, ist es, wie ich gefunden habe, besser, den ein paar Gramm Kresole enthaltenden Kolben auf direkter Flamme kurze Zeit zu kochen, so dass ein Teil ($^1/_4$—$^1/_5$) von der Substanz entweicht.» Järvinen kommt also jetzt zu einem grundsätzlich ähnlichen Vorschlag für die Reindarstellung des Phenolgemisches, wie er erstmalig vor 30 Jahren von mir und meinen Mitarbeitern, später in verschiedenen anderen, früher besprochenen Veröffentlichungen angegeben ist. Keine dieser Veröffentlichungen wird wieder von Järvinen genannt, sondern es wird ausdrücklich gesagt «wie ich gefunden habe».

[1]) Über die Bestimmung der Kresole. II. Diese Ztschrft. **73**, 446 (1928)

Ferner kommen nach Järvinen noch andere Umstände in Betracht, die auf das Resultat einwirken. Diesbezüglich wird auf den Gehalt an Kohlenwasserstoffen und anderen Verunreinigungen in Produkten des Handels hingewiesen und «Solche unreinen Lysole werden bei dieser Bestimmungsmethode nicht vorausgesetzt». Die Methode für die Untersuchung des Lysols wird dementsprechend modifiziert. Die durch Aussalzen isolierten Kresole werden durch Destillieren gereinigt; da sie auch jetzt noch nicht ganz trocken sind, muss man «die Vorlage noch auf direkter Flamme kurz aufkochen, damit die letzten Spuren entweichen». Durch einige Versuche wird dies nun erläutert, schliesslich aber als weitere Schwierigkeit angeführt, dass die von Fettsäuren befreite Kresollösung nicht von derselben Beschaffenheit wie die reinen Kresole ist und das Verhältnis von Phenol und Kresol auch nicht ganz dasselbe ist[1]), so dass man einen zu hohen Kresolgehalt erhält und «trotz aller Vorsicht und Genauigkeit Fehler bis einige Hundertstel beim Analysieren von unreinen Lysolen vorkommen können». Bei dem nun von Järvinen angegebenen Analysengang für die Lysoluntersuchung werden die Fettsäuren wieder in alkalischer Lösung mit $BaCl_2$-Lösung gefällt, das Filtrat wird angesäuert, die Kresole werden mit NaCl ausgesalzen und destilliert. Für die Reindarstellung der Kresole (zur Bestimmung der Bromzahl) bringt man «den über etwa 180° C überdestillierenden Anteil in einen kleinen Kolben und erhitzt noch einige Minuten zum Sieden, um alle Feuchtigkeit zu entfernen». Der Zusammenhang der Bemerkung «Die destillierten und getrockneten Kresole (B) sind also rein, aber nur der getrocknete[2]) Rückstand C enthielt einige Hundertstel Verunreinigungen» mit den vorausgehenden Versuchszahlen, ist nicht klar ersichtlich. Auffallend

[1]) Bei der von Ditz und Cedivoda vorgeschlagenen Arbeitsweise zur Reindarstellung des Phenolgemisches ist, wie durch Versuche gezeigt worden ist, eine Entmischung des Gemisches nicht eingetreten. Doch ist es immerhin denkbar, dass bei „unreinen Lysolen", wie sie Järvinen erwähnt, oder auch in anderen Fällen [vergl. z. B. über die Zusammensetzung von Kresolseifenlösungen Walter Meyer, Chem. Ztg. **53**, 43 (1929)] durch mögliche Fehlerquellen die Genauigkeit der Analysenresultate und damit vielleicht die allgemeine Anwendbarkeit der Methode beeinträchtigt werden könnte, was seinerzeit nicht berücksichtigt worden ist.

[2]) Dieser wurde durch Extraktion der Kresole mit Äther-Benzin erhalten und durch kurzes Kochen getrocknet. Das mögliche Zurückhalten von Äther wird übrigens auch in dieser zweiten Abhandlung nicht erwähnt.

ist aber, dass bei den destillierten und getrockneten Kresolen B, die also rein sind (bei nicht näher angegebener Änderung der Versuchsbedingungen), stark verschiedene Bromzahlen erhalten wurden[1]), nämlich 4,54, 4,35 und 4,19. Die Bromzahlen sind jedoch durchweg wesentlich höher, als die in der ersten Abhandlung angegebenen, die aber gemäß der nach den Bromierungsbedingungen zu erwartenden Bromaufnahme in den vorstehenden Ausführungen als zu niedrig hingestellt werden mussten, da entgegen den Angaben von Järvinen die für die Ermittlung der Bromzahl isolierten Phenole nicht «in vollständig reiner und trockener Form zur Wägung gebracht worden sind»[2]).

Über die bromometrische Bestimmung der Phenole sind in den letzten Jahren noch einige Arbeiten erschienen. Erwähnt sei eine Veröffentlichung von J. J. Fox und M. F. Barker[3]), worin u. a. eine Bromierungsmethode (Bromierung in CCl_4-Lösung mit überschüssigem Brom) angegeben wird, bei der m-Kresol ein Tribromderivat, Phenol, o-Kresol und p-Kresol nur Dibromderivate liefern sollen. Dass das Phenol nur ein Dibromderivat bilden soll, erscheint dabei auffallend. In dieser Arbeit ist ferner eine Methode zur Bestimmung des m-Kresols in Kresolgemischen angegeben, die als Modifikation des von Ditz und Cedivoda vorgeschlagenen Verfahrens bezeichnet wird. Bei der von diesen angegebenen Arbeitsweise (die mit angesäuerter Bromat-Bromidlösung versetzte Phenollösung wurde vor dem Zusatz von KJ-Lösung genau 1 Minute geschüttelt) absorbierte nach ihren Versuchen das m-Kresol genau 3 Br, o- und p-Kresol etwas mehr als 2 Br. Zwecks Vermeidung von Bromverlusten wird für den Zusatz der KJ-Lösung eine besondere Vorschrift angegeben. Eine Schwierigkeit des Verfahrens ersehen sie darin, dass der Endpunkt der Titration beim p-Kresol, weniger beim m-Kresol, unscharf ist, was sie darauf zurück-

[1]) Das verwendete Phenolgemisch ist aus einem Rohkresol hergestellt worden, über seine Zusammensetzung wird nichts gesagt.

[2]) In einer kürzlich erschienenen Abhandlung von G. Kogan, Pharm. Zentralhalle **69**, 536 (1928); Chem. Zentrbl. **99**, II, 1919 (1928) wird eine vereinfachte Kresolbestimmung in Kresolseifenpräparaten angegeben, wobei die fettsauren Alkalien bei Gegenwart von Äther in die Baritsalze übergeführt werden sollen, wobei die Kresole und Kohlenwasserstoffe sich in Äther lösen. Aus der abgetrennten Ätherschicht soll das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen werden.

[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 169 T (1920).

führen, dass das Jod durch das Bromderivat absorbiert wird[1]). Sie setzen daher gegen Ende der Titration 10 *ccm* CCl_4 zu, wobei sich die Mischung von bromiertem Kresol und Jod in CCl_4 löst und der Endpunkt schärfer wird[2]). Für die Berechnung des m-Kresols werden entsprechend den ermittelten Bromzahlen für o- und p-Kresol empirische Faktoren angewendet.

Auch Y. Oshima und T. Takahashi[3]) haben das von Ditz angegebene Verfahren zur Analyse eines Kresolgemisches untersucht und erhielten gute Resultate, wenn die Verluste an Brom und Jod möglichst eingeschränkt werden, die Bromierung bei 18—20° in 1 bis höchstens 1,5 Minuten durchgeführt wird[4]). Erwähnt sei schliesslich noch eine Arbeit von Salvador del Mundo[5]), der für die Analyse der Carbolsäure das Verfahren von Koppeschaar nachgeprüft hat, dessen Vorschrift modifiziert und u. a. bei der Titration Chloroform zusetzt. Auch wird darauf hingewiesen, dass bei höherer Raumtemperatur als 20°, wie sie auf den Philippinen herrscht, Bromdämpfe entweichen, was sich durch Anwendung von sirupöser Phosphorsäure, welche das Brom aus der Bromat-Bromidlösung langsamer als die konzentrierte Salzsäure in Freiheit setzt, vermeiden lässt.

Man ersieht aus den vorstehend besprochenen neueren Arbeiten, dass man immer wieder die bromometrische Methode zur Bestimmung der Phenole anzuwenden und ihre Fehlerquellen zu beseitigen sucht. Wie schon einleitend erwähnt, ist die bromometrische Bestimmungsmethode für die Untersuchung von Phenolgemischen an sich nur in

---

[1]) Vielleicht spielt hier auch mit, dass (bei grösserem Bromüberschuss) das 3. vom p-Kresol aufgenommene Br mit KJ viel langsamer reagiert als das vom m-Kresol aufgenommene 4. Brom. Aus den Zahlenangaben geht übrigens nicht klar hervor, mit welchem Bromüberschuss gearbeitet wurde, er dürfte aber beträchtlich gewesen sein, und darauf könnte vielleicht die beim o- und p-Kresol weitergehende Bromierung zurückzuführen sein.

[2]) Über den von anderer Seite vorgeschlagenen Zusatz von Chloroform vergl. Fussnote [1]) S. 195.

[3]) Journ. Chem. Soc. of Japan **30**, 163 (1927); durch Chem. Zentrbl. **98**, II, 2746 (1927).

[4]) In der für die Berechnung verwendeten Gleichung werden die Faktoren korrigiert, stimmen aber mit den von Fox und Barker angegebenen nicht überein. Zwecks Vermeidung von Halogenverlusten sind auch von Danckwortt und Siebler (a. a. O.) Vorschläge gemacht worden.

[5]) Philippine Journ. of Science **33**, 363 (1927); durch Chem. Zentlbl. **98**, II, 2772 (1927).

bestimmten Fällen anwendbar, wie z. B. für die Bestimmung des Metakresols in Kresolgemischen. Für die Bestimmung der Gesamtphenole (unbekannter Zusammensetzung) in phenolhaltigen Produkten ist die bromometrische Methode grundsätzlich nur anwendbar, wenn man das (beliebig zusammengesetzte) Phenolgemisch ohne Änderung seiner Zusammensetzung isolieren kann, um es im reinen, trocknen Zustand zur Bestimmung des spezifischen Bromaufnahmevermögens (Bromzahl) zu verwenden. Die ursprünglich (1898) hierfür angegebene Arbeitsweise ist durch die Ergebnisse späterer Untersuchungen hinsichtlich der Vorbehandlung der für die Ermittelung des Bromaufnahmevermögens zu isolierenden reinen und trocknen Phenole, bezw. der Bromierungsbedingungen abgeändert worden, und dürfte sich durch Ausschaltung noch vorhandener Fehlerquellen (durch Verflüchtigung von Brom, unscharfen Endpunkt bei der Titration usw.) vielleicht noch verbessern lassen.

Zusammenfassung.

Die von Järvinen veröffentlichte Methode zur Untersuchung von Lysol beruht sowohl hinsichtlich der Art der Trennung der Phenole von den Fettsäuren als auch der Bestimmung der «Bromzahl» für die bromometrische Bestimmung der Phenole auf den gleichen Grundlagen, wie das 30 Jahre früher von Ditz und Clauser veröffentlichte Verfahren. Die von Järvinen für die Bestimmung der Bromzahl des isolierten Phenolgemisches angegebene Arbeitsweise für die Reindarstellung desselben kann aber nicht zu genügend reinen und trockenen Phenolen führen, wie dies für die Bestimmung des Bromaufnahmevermögens (der Bromzahl) notwendig ist. In der zweiten, von Järvinen veröffentlichten Abhandlung über den gleichen Gegenstand wurde diese Fehlerquelle zum Teil erkannt und eine abgeänderte Arbeitsweise angegeben, die aber erstmalig (in prinzipiell gleicher Weise) schon von Ditz und Cedivoda (1899) angegeben und später wiederholt von Ditz und auch von anderer Seite empfohlen worden ist. Die von Järvinen mitgeteilten Versuchsergebnisse und im Zusammenhange damit auch andere neuere Veröffentlichungen über die bromometrische Bestimmung der Phenole werden kritisch besprochen.

Neue maßanalytische Bestimmung des Sulfat-Ions.

Von

D. Köszegi.

Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Kgl. ung. Franz-Josefs-Universität in Szeged, Ungarn.

[Eingegangen am 14. Januar 1929.]

Von der quantitativen Bestimmung des Sulfat-Ions macht die analytische Praxis besonders oft Gebrauch. Es ist demzufolge schon ein altes Bestreben der Analytiker, die gravimetrische Bestimmungsmethode desselben durch eine maßanalytische zu ersetzen. Man kann jedoch behaupten, dass dies Bestreben bis jetzt noch kaum zu einem einwandfreien Ergebnis führte, da die zuverlässige Genauigkeit und allgemeine Anwendbarkeit der gravimetrischen Methode von den verschiedenen maßanalytischen Methoden sozusagen nicht im entferntesten erreicht wurde.

Die von mir ausgearbeitete Methode ist, was ihre schnelle Durchführbarkeit, Genauigkeit und besonders allgemeine Anwendbarkeit anbelangt, den bisher bekannten maßanalytischen Bestimmungsmethoden des Sulfat-Ions weit überlegen. Wenn dieselbe die gravimetrische Methode auch nicht immer ersetzen kann, ist sie doch fähig, in der Praxis, besonders bei sehr verschiedenen technischen Analysen, hervorragende Dienste zu leisten.

Theoretische Grundlagen der Methode.

Die quantitative Fällung der Sulfat-Ionen mittels Ba-Ionen:

$$SO_4'' + Ba'' = BaSO_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

kann unmittelbar nicht zur maßanalytischen Bestimmung des Sulfat-Ions herangezogen werden, da wir keinen Indikator besitzen, der den Überschuss der Ba-Ionen andeutet. Das Ba-Ion reagiert aber mit $K_2Cr_2O_7$ folgendermaßen:

$$2\,BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,BaCrO_4 + 2\,KCl + 2\,HCl \quad . \quad 2)$$

Die so entstandene Salzsäure wirkt auf das gebildete Bariumchromat — wie unten folgt — auflösend ein:

$$2\,BaCrO_4 + 2\,HCl = H_2CrO_4 + BaCl_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

Wenn wir jedoch die entstehende Salzsäure mit Natriumacetat binden, erfolgt die Ausfällung des Bariumchromats quantitativ:

$$H_2CrO_4 + BaCl_2 + 2\,CH_3COONa = BaCrO_4 + 2\,NaCl + 2\,CH_3COOH \quad . \quad . \quad 4)$$

Die drei Vorgänge können durch eine Gleichung folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$2\,BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2\,CH_3COONa = 2\,BaCrO_4 + 2\,NaCl + 2\,KCl + CH_3COOH \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

Aus obigem ergibt sich, dass die maßanalytische Bestimmung des Ba-Ions auf dieser Grundlage durchführbar ist, da doch der Überschuss an $K_2Cr_2O_7$ jodometrisch ermittelt werden kann.

Die Löslichkeit des Bariumchromats in Wasser ist 1 : 265000, d. h. 265 *ccm* Wasser lösen 0,001 *g* Substanz auf. Selbst schon diese geringe Löslichkeit macht es sehr wahrscheinlich, dass eine auf obigen Reaktionsverlauf gegründete quantitative Bestimmung ohne irgendwelche Korrektionsrechnung zu erreichen ist. Durch die löslichkeitsvermindernde Wirkung der Bichromat-Ionen und des überschüssigen Natriumacetats aber werden noch günstigere Verhältnisse geschaffen.

Die erwähnte Reaktion ist eine spezifische Bariumreaktion, denn weder das Ca-Ion, noch das Sr-Ion reagieren mit Kaliumbichromat in der beschriebenen Weise.

Durch Zusammenfügen der Reaktionen 1 und 5 gelangen wir zu einem Prinzip, auf welches sich die maßanalytische Bestimmung des Sulfat-Ions gründen lässt.

Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, dass sich das Bariumsulfat durch Einwirkung von Chromat-, bezw. Bichromat-Ionen nur unendlich langsam zu Bariumchromat umwandelt [1]). Diese, hier sehr günstige Eigenschaft des Bariumchromats ermöglicht es, die Ausfällung des überschüssigen Bariumchlorids, bezw. Ba-Ions ohne vorherige Entfernung des Bariumsulfatniederschlages durchzuführen, was eine wesentliche Vereinfachung der Methode bedeutet. Vom Standpunkte der vielseitigen Anwendbarkeit der Methode ist es sehr günstig, dass weder Ca noch Sr mit Kaliumbichromat reagieren; prinzipiell ist es also möglich, eine Sulfatbestimmung auch in Anweseuheit von Ca- und Sr-Ionen durchzuführen [2]).

[1]) J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II, S. 401 (1928).

[2]) Der oben klargelegte Zusammenhang wurde schon von P. Soltsien [vergl. diese Ztschrft. **33**, 362 (1894)] zur maßanalytischen Bestimmung des Barium-, bezw. Sulfat-Ions herangezogen. Er titrierte den Überschuss an Barium-Ionen direkt mit Kaliumbichromat und bediente sich des Hämatoxylins als Indikator. Da aber das Hämatoxylin mit Schwermetall-Ionen einer Lackbildung unterworfen ist, hat diese Methode ziemlich beschränkte Anwendbarkeitsgrenzen. H. Roth [Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 1599 (1926); vergl.

Praktische Ausführung der Methode.

Zur Durchführung einer maßanalytischen Sulfatbestimmung sind folgende Maßflüssigkeiten nötig: 0,1 n-$BaCl_2$-Lösung, 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung und 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Die Durchführung selbst geschieht wie folgt:

Die wässrige Lösung der fraglichen Substanz (der Sulfatgehalt soll möglichst nicht grösser sein als 0,1 *g*; der Verbrauch an 0,1 n-$BaCl_2$-Lösung soll etwa 20—25 *ccm* sein) wird in einen 200 *ccm*-Messkolben eingetragen. Saure oder neutrale Lösungen können ohne weiteres verwendet werden, alkalische oder carbonathaltige Lösungen säuert man zuerst schwach an. Nun wird die Lösung im Messkolben zum Sieden erhitzt. Ist dies geschehen, lässt man zur heissen Lösung aus einer Bürette portionsweise solange eine 0,1 n-$BaCl_2$-Lösung zufliessen, bis sich kein neuer Niederschlag mehr bildet. Jetzt gibt man noch 4—5 *ccm* 0,1 n-$BaCl_2$-Lösung hinzu, um ganz sicher einen gewissen Überschuss an Ba-Ionen zu schaffen. Hierauf wird die den Niederschlag enthaltende Lösung etwa 5 Minuten lang gekocht; nach Zusatz von 5—6 *g* krystallisiertem Natriumacetat werden die überschüssigen Ba-Ionen mit einer bestimmten Menge 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung (zweckmäßig 20—25 *ccm*) gefällt. Nun wird der Kolben mit fliessendem Wasser abgekühlt, der Inhalt bis zur Marke mit destilliertem Wasser verdünnt und schliesslich durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäss filtriert. 100 *ccm* des so gewonnenen Filtrates werden zuerst mit etwa 1 *g* KJ, dann mit 10 *ccm* konz. Salzsäure versetzt; das ausgeschiedene Jod wird mit einer 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

Bei der Berechnung der Sulfatmenge muss folgendes beachtet werden: Während beim jodometrischen Vorgang 1 Mol $K_2Cr_2O_7$ 6 Äquivalentgewichte repräsentiert, werden nach Gleichung 5) durch 1 Mol $K_2Cr_2O_7$ nur 4 Äquivalente $BaCl_2$ zu $BaCrO_4$ umgewandelt; es muss demzufolge die Kubikzentimeterzahl der verwendeten 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung mit dem Faktor 0,666 multipliziert werden; der so gewonnene Wert muss von

diese Ztschrft. **72**, 174 (1927)] konnte diesbezüglich durch Anwendung von p_1—p_2-Diaminodiphenylamin als Indikator eine gewisse Erweiterung erreichen. Die Titration wird in ammoniakalischer Lösung durchgeführt, und zwar so, dass man zu der den Niederschlag enthaltenden Lösung tropfenweise unter stetem Umschütteln eine bestimmte Kaliumbichromatlösung gibt; nun macht man zwecks Feststellung des Umwandlungspunktes mit der klaren Lösung Tüpfelproben auf einem, mit dem erwähnten Indikator präparierten Filterpapier. Wie ersichtlich, ist die Methode ziemlich umständlich und kann eben deswegen in der technischen Praxis kaum auf eine allgemeine Verbreitung rechnen.

der Kubikzentimeterzahl der zugegebenen 0,1 n-$BaCl_2$-Lösung abgezogen werden. Die Differenz ergibt den Wert der zur Bildung des Bariumsulfats erforderten Menge Bariumchlorid, ausgedrückt in *ccm* 0,1 n-Lösung. 1 *ccm* 0,1 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,0048 *g* SO_4. Nach dem Gesagten kann nun der Gang der Berechnung mit folgender Formel angegeben werden:

$$SO_4 = [b - (c - t)\, 0{,}666]\, 0{,}0048.$$

Hier bedeuten: «b» die Kubikzentimeterzahl der verwendeten 0,1 n-$BaCl_2$-Lösung, «c» die Kubikzentimeterzahl der zugegebenen 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung und «t» den auf das ganze Filtrat berechneten Verbrauch an 0,1 n-$Na_2S_2O_3$.

Die oben beschriebene Bestimmungsmethode kann bei einiger Übung binnen 25—30 Minuten ausgeführt werden und liefert dabei genaue Resultate, die nur in der vierten Dezimale von den Ergebnissen der gravimetrischen Kontrollbestimmungen abweichen.

Die Tabelle S. 207 enthält die Daten einiger Analysen, welche für die Genauigkeit und vielseitige Anwendbarkeit der Methode sprechen.

Die Versuche 1 und 2 wurden mit reiner Schwefelsäure (0,1 n und 0,01 n) ausgeführt; wie aus den angegebenen Daten ersichtlich, stimmen die Resultate mit den gravimetrischen gut überein. Die Versuche 3—6 demonstrieren den Einfluss des Ca-Ions auf die Genauigkeit der Resultate; mit diesem muss nämlich in der Praxis am häufigsten gerechnet werden. Bei den Versuchen 3 und 4 wurde eine 0,01 n-Schwefelsäure verwendet, von der 1 Liter 1 *g*, bezw. 2 *g* Calciumchlorid enthielt; diese Menge Ca verursachte noch keinen Fehler. Die Versuche 5 und 6 wurden mit einem stark sulfathaltigen Wasser (Brunnenwasser) ausgeführt. Der hier gemachte erste Versuch führte zu niedrigen Sulfatwerten; ein besseres Resultat bekam ich erst dann, als ich bei der Bestimmung von wesentlich weniger Wasser ausging. Es konnte also festgestellt werden, dass die Methode auch in Anwesenheit von Ca-Ionen brauchbare Werte liefert, nur muss eine solche Menge der Substanz zum Ausgange gewählt werden, die höchstens 0,05 *g* Sulfat entspricht.

Um die Vorteile meiner Methode gegenüber anderen maßanalytischen Sulfatbestimmungsmethoden zu dokumentieren (besonders was ihre vielseitige Anwendbarkeit, Genauigkeit und schnelle Durchführbarkeit anbelangt), machte ich einige Vergleichsversuche. Ich wählte hier die

Nr.	Untersuchte Substanz	Gewogene Menge	SO_4	Neue Methode			Andrews-Kolthoff-Methode		
				0,1 n-$BaCl_2$-Lösung Verbrauch	SO_4 gefunden	Abweichung von der Einwage	0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung Verbrauch	SO_4 gefunden	Abweichung von der Einwage
			g	*ccm*	*g*	*g*	*ccm*	*g*	*g*
1	0,1 n-H_2SO_4	25 *ccm*	0,1173	24,50	0,1176	+ 0,0003	37,60	0,1203	+ 0,0030
				24,50	0,1176		37,40	0,1196	+ 0,0023
2	0,01 n-H_2SO_4	50 *ccm*	0,0235	4,97	0,0238	+ 0,0003	7,55	0,0242	+ 0,0007
				5,04	0,0242	+ 0,0007	7,45	0,0238	+ 0,0003
3	0,01 n-H_2SO_4 + $CaCl_2$ (1 *g* pro Liter)	50 *ccm*	0,0235	4,84	0,0232	— 0,0003	7,55	0,0242	+ 0,0007
				4,90	0,0235	± 0,0000	7,45	0,0238	+ 0,0003
4	0,01 n-H_2SO_4 + $CaCl_2$ (2 *g* pro Liter)	50 *ccm*	0,0235	4,84	0,0232	— 0,0003	7,36	0,0236	+ 0,0001
				4,84	0,0232	— 0,0003	7,46	0,0239	+ 0,0004
5	SO_4- und Ca-haltiges Brunnenwasser	20 *ccm*	0,1085	21,54	0,1034	— 0,0051	33,30	0,1066	— 0,0019
				21,61	0,1037	— 0,0048	33,20	0,1062	— 0,0023
6	Wie Nr. 5	5 *ccm*	0,0271	5,67	0,0272	+ 0,0001			
				5,54	0,0266	— 0,0005			
7	Karlsbader Salz	0,2000 *g*	0,0568	11,81	0,0567	— 0,0001	17,40	0,0557	— 0,0011
				11,88	0,0569	+ 0,0001	17,30	0,0554	— 0,0014
8	Pyrit	0,0475 *g*	0,0489	10,36	0,0497	+ 0,0008			
				10,33	0,0496	+ 0,0007			
9	Aluminiumsulfat (wasserfrei)	0,1140 *g*	0,0776	16,08	0,0772	— 0,0004			
				16,08	0,0772	— 0,0004			
10	0,1 n-H_2SO_4 + H_3PO_4 (10 *g* Na_3PO_4 je Liter)	25 *ccm*	0,1173	24,40	0,1171	— 0,0002			

durch Kolthoff modifizierte Andrewssche Methode [1]), einerseits, weil diese gewissermaßen meiner Methode ähnelt, andererseits, weil sie relativ schnell durchführbar ist. Kolthoff benutzt den Bruhnsschen Bariumchromatbrei zur Sulfatbestimmung. Nach seinen Angaben kocht man die saure Lösung des Sulfats mit überschüssigem Bariumchromat; das Sulfat scheidet sich dann als Bariumsulfat ab. Jetzt macht man mit Ammoniak alkalisch, filtriert vom ausgeschiedenen Niederschlag ab und titriert schliesslich im Filtrat die mit dem Sulfat in äquivalenter Menge gebildete Chromsäure auf jodometrischem Wege.

Es ist aus den Versuchen 1—7 ersichtlich, dass die Andrews-Kolthoffsche Methode im Falle reiner Schwefelsäure und Alkalisulfate die Genauigkeit meiner Methode nicht erreicht. Doch gelangte ich in Gegenwart von Ca-Ionen auch mit dieser Methode zu gut übereinstimmenden Resultaten. Dies ist auf einen Grund zurückzuführen, den Kolthoff in einer gewissen Fehlerkompensation sieht. Im Falle reiner Schwefelsäure liefert nämlich die Methode sehr häufig zu niedrige Resultate, während die Gegenwart von Ca-Ionen eine entgegengesetzte Verschiebung verursacht.

Der grösste Vorteil meiner Methode beruht auf ihrer Anwendbarkeit auch in Anwesenheit von Eisen- und Aluminium-Ionen, da die Andrews-Kolthoffsche Methode in diesem Falle ganz versagt. Nach Untersuchungen Kolthoffs adsorbiert nämlich das Ferrihydroxyd, bezw. Aluminiumhydroxyd, welches sich beim Alkalischmachen der Lösung bildet, so viel Chromsäure, dass man oft deswegen um 10% zu niedrige Werte bekommt. Wie aus den Versuchen 8 und 9 ersichtlich, liefert meine Methode auch hier mit den gravimetrischen gut übereinstimmende Werte, nur muss die Ausführung bei Anwesenheit von Eisen etwas variiert werden. Man verfährt am zweckmäßigsten wie folgt: Man scheidet zuerst mit überschüssigem Ammoniak das Eisen ab, gibt dann zur heissen, den Niederschlag enthaltenden Lösung die 0,1 n-$BaCl_2$-Lösung, kocht 5 Minuten lang und fährt im übrigen ganz so fort, wie dies bei Eisen nicht enthaltenden Substanzen üblich ist. Die Anwesenheit des Ferrihydroxyds wirkt nicht störend ein. Da es sich nämlich noch vor Zugabe des Bariumchlorids und Kaliumbichromats bildet, adsorbiert es von diesen kaum etwas.

Die Methode kann auch in Anwesenheit von Phosphorsäure angewendet werden. Wie bekannt, liefert die Phosphorsäure in neutraler

[1]) J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II, S. 403 (1928).

oder alkalischer Lösung mit Bariumchlorid einen Niederschlag. Man kann eben deshalb weder die bei der freien Schwefelsäure und bei den Alkalisulfaten angewandte Methode (es ist bloss eine geringe Menge Essigsäure im Reaktionsgemisch) unmittelbar gebrauchen, noch die in Anwesenheit von Eisen-Ionen übliche Methode, da doch in letzterem Falle die Lösung geradezu alkalisch ist. Theoretisch wäre es aber möglich, die Phosphorsäure zuerst mit Magnesiamixtur abzuscheiden und dann — ohne den Niederschlag zu filtrieren — laut der in Gegenwart von Eisen-Ionen angegebenen Methode weiter zu arbeiten. Die so ausgeführten Versuche lieferten gute Resultate. Es muss hier darauf geachtet werden, dass die Magnesiamixtur kein Ammoncarbonat enthält; man verfährt am zweckmäßigsten so, dass man sich die Magnesiamixtur vor Gebrauch mit reinem NH_4OH frisch bereitet.

Die Bestimmung des Schwefels in Bleiglanz und metallischem Blei.

Von

H. Leysaht.

Mitteilung aus dem Staatl. Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

[Eingegangen am 21. Januar 1929.]

In der Literatur sind für die Bestimmung des Schwefels in metallischem Blei so umständliche Verfahren angegeben, dass man im allgemeinen bei der Bleianalyse auf die Bestimmung der meist ohnehin geringen Schwefelmengen verzichtet. Nach G. Lunge und E. Berl[1]) bestimmt man den Schwefelgehalt in Werkblei durch Erhitzen einer grösseren Einwage im Chlorstrome, Auffangen des Chlorschwefels in einer Vorlage und Fällung der entstandenen Schwefelsäure mit Bariumchlorid. Um den Chloraufschluss zu vermeiden, habe ich versucht, das für die Bestimmung des Schwefels in zinnhaltigen Kupferlegierungen empfohlene Verfahren[2]) auch für Blei anzuwenden. Dazu wurde wie folgt verfahren:

Verfahren.

In dem (a. a. O.) genau beschriebenen Apparat wurden 5 *g* Späne einer Bleiprobe mit 50 *ccm* Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,49 erwärmt, die, um darin gegebenenfalls enthaltenes freies Brom zu binden, mit einer geringen Menge von Zinnchlorür versetzt war. Kleine,

[1]) Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., II, S. 394 (1922).

[2]) Diese Ztschrft. **75**, 179 (1928).

geraspelte Späne waren schon nach 15 Minuten, ziemlich grobe erst nach $1^1/_2$ Stunden vollkommen zersetzt. Weichbleispäne gaben eine vollständig klare Lösung, bei Hartbleispänen war die Abscheidung eines schwarzen pulvrigen Niederschlages von Antimon zu beobachten und enthielt die Probe Wismut, so blieb dieses ungelöst zurück. In der mit 50 *ccm* Cadmiumacetatlösung (25 *g* Cadmiumacetat neben 200 *ccm* Eisessig mit Wasser zum Liter gelöst) beschickten Vorlage entstand keine Fällung von Cadmiumsulfid, nur bisweilen war eine ganz geringe Gelbfärbung der Lösung wahrzunehmen. Wurde dann der Schwefelgehalt titrimetrisch zu bestimmen versucht, indem man 10 *ccm* einer 0,1 n-Jodlösung in die Vorlage einfliessen liess, etwas verdünnte Salzsäure zusetzte und das überschüssige Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitrierte, so ergab sich, dass in den meisten Bleiproben kein Schwefel vorhanden war, in anderen nur ein ganz geringer Gehalt von höchstens 0,003 %.

Da die zur Verfügung stehenden Bleiproben wegen ihres sehr geringen Schwefelgehaltes zur eingehenden Prüfung des Verfahrens ungeeignet waren, wurde versucht, durch Zusammenschmelzen von Blei mit natürlichem, fast reinen Bleiglanz eine Bleiprobe mit höherem Schwefelgehalt zu erlangen. Doch auch solche Proben eigneten sich nicht zur Ausführung der Versuche, da der Schwefel in ihnen sehr ungleichmäßig verteilt war. Späne von der Oberfläche eines Regulus ergaben nach dem Bromwasserstoffverfahren 1,14 % S, während Späne vom unteren Teile desselben Regulus nur 0,10 % S enthielten. Auch ein Regulus mit etwa 0,06 % S liess noch deutlich ungleichmäßige Verteilung des Schwefels erkennen. Bei einer Reihe von Versuchen mit je 5 *g* Spänen wurden die verschiedensten Schwefelwerte gefunden, die alle zwischen 0,05 und 0,075 % lagen. Bei einer Einwage von 10 *g* Spänen wurden die Werte zwar einheitlicher, etwa 0,06 % S, die Abweichungen der Einzelwerte von diesem Mittelwert waren aber immer noch so gross, dass die Probe zur Prüfung des Verfahrens nicht zu verwenden war.

Da der im metallischen Blei vorhandene gesamte Schwefel als in Form von Bleisulfid vorliegend anzunehmen ist, wurden Versuche angestellt, den Schwefelgehalt im Bleisulfid selbst, und zwar in einem natürlichen, wenig verunreinigten Bleiglanz nach der beschriebenen Methode zu ermitteln. Zur Erzeugung eines langsamen Wasserstoffstromes während der Entwicklung des Schwefelwasserstoffs wurden

zugleich mit der Bleiglanzprobe 2 *g* reines Zink in den Entwicklungskolben gebracht. Der Bleiglanz war schon nach kurzer Zeit vollkommen klar von der Bromwasserstoffsäure gelöst, und die gefundenen Schwefelwerte stimmten sehr gut untereinander überein.

Versuch Nr.	Eingewogen Bleiglanz *g*	Verbraucht 0,1 n-Jodlösung *ccm*	Entsprechend S %	Entsprechend PbS %
1	0,1610	13,25	13,20	98,5
2	0,1708	14,10	13,24	98,8
3	0,2054	16,85	13,16	98,2

Der Bleiglanz enthält hiernach im Mittel 13,2 % S; der Schwefelgehalt für reines PbS beträgt 13,4 %.

Der Schwefelgehalt des Bleiglanzes wurde zur Kontrolle noch nach geeigneten Oxydationsverfahren ermittelt, und zwar wurden die im folgenden beschriebenen zwei Verfahren benutzt.

Verfahren I. 0,25—0,50 *g* Bleiglanz wurden im Eisentiegel mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen, die Schmelze wurde mit Wasser ausgelaugt; hierauf wurde filtriert. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, dann wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und Kohlensäure eingeleitet. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure eingeengt und dann darin die Schwefelsäure mit Bariumchloridlösung gefällt. Das so erhaltene Bariumsulfat war meistens grau gefärbt, es wurde mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen. Nach Ansäuern des Wasserauszugs mit Salzsäure wurde die Fällung mit Bariumchlorid wiederholt.

Versuch Nr.	Eingewogen Bleiglanz *g*	Gefunden $BaSO_4$ *g*	Entsprechend S %	Entsprechend PbS %
4	0,2500	0,2406	13,22	98,6
5	0,5000	0,4808	13,21	98,6

Verfahren II. 0,50 *g* Bleiglanz wurden mit 10 *ccm* Kaliumchloratlösung (6 %ig) übergossen, erst einige *ccm* Brom, dann 50 *ccm* konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, dann wurde allmählich erwärmt und schliesslich gekocht. Es blieb ein geringer weisser, unlöslicher Rückstand, der abfiltriert wurde; das mit Wasser auf 250 *ccm* verdünnte Filtrat wurde heiss mit Bariumchloridlösung gefällt. Fast immer hatten sich nach dem Erkalten auf dem Bariumsulfatniederschlag Bleichloridkrystalle angesetzt; deswegen wurde zunächst die klare Flüssigkeit abfiltriert und verworfen, dann wurde der Niederschlag mit heissem Wasser ausgezogen, dieses Filtrat ammoniakalisch gemacht, Kohlensäure eingeleitet, der entstehende Niederschlag abfiltriert, das Filtrat wieder mit Salzsäure angesäuert, eingeengt und darin schliesslich eine geringe Menge von Bariumsulfat mit Bariumchloridlösung gefällt. Dieses Bariumsulfat wurde zusammen mit der Hauptmenge, die durch Ausziehen mit heissem Wasser von Bleichlorid befreit war, verascht. Das so erhaltene Bariumsulfat war in keinem Falle frei von Bleisulfat erhalten worden, es musste mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen werden. Der Wasserauszug wurde dann mit Salzsäure angesäuert und die Bariumsulfatfällung wiederholt.

Versuch Nr.	Eingewogen Bleiglanz *g*	Gefunden $BaSO_4$ *g*	Entsprechend S %	Entsprechend PbS %
6	0,5000	0,4812	13,22	98,6
7	0,5000	0,4798	13,18	98,4

Die nach den Oxydationsverfahren gefundenen Schwefelwerte stimmen mit den nach dem Entwicklungsverfahren festgestellten Werten überein. Die angegebenen Oxydationsverfahren sind aber für metallisches Blei und für grössere Einwagen undurchführbar, während das Entwicklungsverfahren dafür anwendbar bleibt, wie eine Reihe von Versuchen bestätigte.

Eingewogen wurden wechselnde Mengen Bleiglanz, die durch Hinzuwägen von schwefelfreien Bleispänen auf 5 *g* ergänzt wurden. Die Schwefelbestimmungen wurden, wie oben beschrieben, (ohne Zinkzusatz) ausgeführt; es wurden folgende Schwefelwerte erhalten.

Versuch Nr.	Eingewogen Bleiglanz *g*	Verbraucht 0,1 n-Jodlösung *ccm*	S gefunden %	S berechnet aus der angewandten Menge Bleiglanz %
8	0,0900	7,40	0,2373	0,2376
9	0,0700	5,75	0,1844	0,1848
10	0,0500	4,10	0,1315	0,1320
11	0,0300	2,50	0,0802	0,0792
12	0,0100	0,85	0,0273	0,0264

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen erkennen, dass die Bestimmung des Schwefelgehaltes nach dem Bromwasserstoffverfahren sowohl für Bleiglanz allein als auch für Gemische aus Bleiglanz mit Weichblei und für metallisches Blei allein ein rasch ausführbares und zuverlässiges Verfahren darstellt. Da das Bromwasserstoffverfahren nach den früheren Untersuchungen auch zur Schwefelbestimmung in zinnhaltigen Kupferlegierungen (Rotguss, Bronze) gut geeignet ist, dürfte es mit gleich gutem Erfolg für alle in Bromwasserstoffsäure löslichen Bleisorten und Kupfer, Zinn usw. enthaltenden Bleilegierungen brauchbar sein.

Für die Anregung zu dieser Arbeit spreche ich Herrn Professor Schürmann meinen besten Dank aus.

Experimentelle Beiträge zur quantitativen Emissionsspektralanalyse.

Kritische Bemerkungen zu Arbeiten von Hilde Thurnwald und G. F. Hüttig[1]).

Von

W. Gerlach und E. Schweitzer.

[Eingegangen am 20. März 1929.]

In dieser Zeitschrift veröffentlichten vor kurzem G. F. Hüttig und Hilde Thurnwald[1]) einige Versuche über die quantitative Bestimmung von Zink in Lösungen nach einer der spektroskopischen Methoden, die von uns für feste Elektroden ausgearbeitet wurden. Da auch wir Versuche mit Lösungen gemacht haben (die schon längere Zeit abgeschlossen[2]) und in der Ztschrft. f. anorg. Chem. im Druck

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 260 u. 335 (1929).

[2]) W. Gerlach, Metallwirtschaft, Heft 49, Dezember 1928.

sind), können wir auf Grund eigener Erfahrung zu einigen Punkten dieser Abhandlung kritisch Stellung nehmen; wir fühlen uns hierzu um so mehr verpflichtet, als Hüttig und Hilde Thurnwald Versuche beschreiben, welche die von uns stets betonte allgemeine Verwendbarkeit unserer Methode anzuzweifeln gestatten, und welche darüber hinaus geeignet sind, die Methode als solche erheblich in Misskredit zu bringen.

I.

In der Abhandlung von Hilde Thurnwald[1]) steht: «Ein Nachteil, der sowohl bei der Methode Hartleys als auch bei dem Testverfahren unvermeidlich ist, ein Nachteil, der überhaupt bei der Emissionsspektralanalyse eine bedeutende Rolle spielt, ist der Einfluss der Qualität und der Quantität derjeniger Stoffe, die gleichzeitig an der Strahlung beteiligt sind».

Soweit diese Bemerkung die Methode Hartleys betrifft, stimmen wir ganz damit überein. War das doch einer der Hauptgründe, warum der eine von uns[2]) das ganze Problem aufgegriffen und in die neue Bahn gelenkt hat, auf der auch das Testverfahren[3]) von Hüttig und Hilde Thurnwald aufgebaut ist. Wenn aber behauptet wird, dass auch für unsere absoluten Methoden die Gegenwart anderer Stoffe auf die zur Analyse zu bestimmenden Intensitätsverhältnisse von ausgesuchten Linien der Grundsubstanz und der Verunreinigung prinzipiell irgend einen Einfluss habe, dass hierin ein Nachteil unserer, «überhaupt» jeder spektralanalytischen Methode besteht, so müssen wir auf das Bestimmteste widersprechen.

Wir werden im folgenden zeigen, dass die Versuche der Verfasser nicht zu dem von ihnen gezogenen, vernichtenden Schlusse berechtigen, dass eine generell brauchbare spektralanalytische Methode unmöglich ist, sondern dass sie nur zeigen, dass auch solche Analysen mit hinreichender Beobachtung bekannter einfacher spektralanalytischer Tatsachen ausgeführt werden müssen.

Die Verfasser setzen zur Analyse des Zinkgehalts in Lösungen dieser so viel Silbersalzlösung zu, dass zwei bestimmte Spektrallinien (Zn 3345, Ag 3384 Å E) einander intensitätgleich werden. Diese

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 342 (1929).

[2]) W. Gerlach, Ztschrft. f. anorg. Chem. **142**, 383 (1925).

[3]) Auf diese folgerichtige Anwendung unserer Methode der homologen Linien ist von W. Gerlach a. a. O. hingewiesen worden.

Intensitätgleichheit soll durch weitere Zusätze von Kalium, Nickel und Eisensalzen geändert werden. Wir haben hierzu folgendes zu sagen:

a) Die Verfasser saugen die Lösungen in Kohlen auf. Sie hegen selbst Zweifel (Hüttig, sagt, dass ein «verschiedener Grad von Adsorption durch die Kohle von Einfluss sein» kann. Solange diese Möglichkeit besteht, darf man nicht von einer Beeinflussung der Emission sprechen. Wir können noch hinzufügen, dass es sehr leicht geschieht, dass das eine oder andere Salz an der Elektrode sogar auskrystallisiert und hierdurch falsche Mischungsverhältnisse der Substanzen im Funken entstehen. Wir verwenden deshalb niemals Kohle, sondern stets Funken von Metallelektroden nach freien Flüssigkeitsoberflächen.

b) Die Verfasser betonen, dass man zum Vergleich «absolut empfindliche Linien» nehmen muss. Sie sagen nicht, was sie darunter verstehen [1]). Wir betonen demgegenüber, dass man möglichst Linien mit grosser Relativempfindlichkeit nehmen soll, d. h. Linien, deren Intensität sich mit Veränderung der Konzentration auch stark verändert. Vor allem aber betonen wir, dass man solche Linien nehmen soll, deren Intensität sich mit den Bedingungen der Entladung und des Zustandes der Funkenbahn möglichst wenig, mindestens aber gleichmäßig ändert. Das ist aber bei dem von Hilde Thurnwald und Hüttig gewählten Linienpaar nicht unter allen Bedingungen der Fall. Die Silberlinie, nicht aber die Zinklinie ist Grundlinie des Ag-Spektrums, eine Absorptionslinie, deren Intensität in doppelter Weise von der Silberdampfmenge abhängt: nämlich von der Zahl der leuchtenden und der Zahl der absorbierenden Silberatome, d. h. also von dem Dampfdruck des Silbers in der Funkenbahn. Wird dieser geändert durch Änderung des Entladungsvorganges — und das geschieht durch Zuführung weiterer Salze —, so braucht man sich nicht zu wundern, wenn sich auch die Intensität der Ag-Linien relativ zu den sich ganz anders verhaltenden Zinklinien verschiebt [2]).

---

[1]) Die Begriffe „absolut“ und „relativ“ empfindlich sind von E. Schweitzer eingeführt; vergl. Ztschrft. f. anorg. Chem. **164**, 127 (1927); vergl. S. 134/5. Wir nehmen an, dass diese Terminologie hier gemeint ist.

[2]) Wie weit das bei den Versuchen in Betracht kommt, kann man ohne systematische Untersuchung der Lichtquelle nicht sagen. Dass das Intensitätsverhältnis der Spektrallinien von Zn : Ag bei gleichem Konzentrationsverhältnis Zn : Ag unabhängig vom Absolutwert der Ag-Konzentration nach der Angabe der Verfasser konstant (= 1) bleibt, gibt hierüber noch keinen Aufschluss.

c) Ganz besonders aber wird das Intensitätsverhältnis Ag : Zn bei gleichem Konzentrationsverhältnis im Spektrum scheinbar geändert sein, wenn man solche Substanzen gleichzeitig zum Leuchten bringt, welche starke Spektrallinien etwa der gleichen Wellenlänge wie die Silberlinie haben. Dann überlagert sich über sie die Intensität dieser Linien. Das ist dann genau dasselbe, wie wenn der analytische Chemiker feuchte Niederschläge wägen wollte.

Mit der Silberlinie 3383,9 ÅE fallen bei der Dispersion des benutzten Spektographen für Chemiker[1]) völlig zusammen:

die Kaliumlinien	3381,0	und	3385 ÅE
die Nickellinien	3380,6	„	3380,8 „
die Eisenlinien	3383,98	„	3383,7 „

alles Linien erheblicher Intensität. Die Intensitätssteigerung der Ag-Linien relativ zu den Zinklinien durch Zusätze beruht also auch auf dem Auftreten der Spektrallinien dieser Zusätze, welche bei der kleinen Dispersion nicht getrennt werden.

II.

Wir teilen hier kurz unsere Versuche mit, welche zeigen, dass ein direkter Einfluss von Zusätzen auf die Analyse nicht vorhanden ist, wenn man die Methode der homologen Paare richtig anwendet; im übrigen müssen wir auf die schon genannte, in Kürze erscheinende Publikation von uns in der Ztschrft. f. anorg. Chem. verweisen.

a) Im Spektrum einer Legierung von Blei und Zinn im Atomzahlverhältnis 1 : 1 wird das Intensitätsverhältnis der homologen Linien bestimmt. Sodann wird diese Legierung in verschiedenen geringen Konzentrationen mit Wismut oder mit Cadmium zusammen geschmolzen. Die Intensitätsverhältnisse Pb : Sn bleiben ungeändert.

b) In einer Legierung Zinn + 1% Blei werden die Intensitätsverhältnisse der homologen Paare bestimmt. Jetzt wird die untere Legierungselektrode der Reihe nach ersetzt durch Kupfer, Wismut, Cadmium, Silber, Gold: Die Intensitätsverhältnisse Sn : Pb bleiben ungeändert, die Analyse der Legierung ist also völlig unabhängig von der Anwesenheit der anderen Metalle, von ganz verschiedenen Dampfdrucken und ganz verschiedenen chemischen Eigenschaften.

[1]) 1 ÅE = 0,015 *mm* im Wellenbereich von 3380 ÅE nach unseren Messungen mit dem Spektographen für Chemiker von Zeiss.

c) Die Analyse von Iridium in Platin ist unabhängig davon, ob das Iridium in reinem Platin oder in Platinlegierungen enthalten ist.

d) Im Spektrum einer festen SnPb-Legierung werden die homologen Paare bestimmt. Ihre Intensitätsverhältnisse bleiben dieselben, wenn die Legierung in HCl aufgelöst ist, sie sind unabhängig von der Konzentration der Lösung, besonders auch von viel überschüssiger Salzsäure.

e) 4,496 *g* Cadmium und 2,615 *g* Zink wurden als Nitrat, als Chlorid, als Sulfat in 30 *ccm* Wasser gelöst. Obgleich die absoluten Intensitäten der Metallinien vom Nitrat über das Chlorid zum Sulfat relativ zum Untergrund stark abnahmen, blieben die Intensitätsverhältnisse homologer Linien konstant.

f) 3,406 *g* Zink und 4,168 *g* Cadmiumchlorid wurden in 15 *ccm* Wasser gelöst und die Intensitätsverhältnisse homologer Linien bestimmt; sodann wurde im Verhältnis 1 : 30 mit Wasser verdünnt: die Intensitätsverhältnisse blieben konstant. Hierauf wurde zu dieser verdünnten Lösung so viel Kaliumchlorid zugegeben, bis sie bezüglich der Kaliumchloridkonzentration 32%ig war. Auch jetzt war keine Änderung im Intensitätsverhältnis wahrzunehmen.

All diese Versuche beweisen, dass eine nach richtigen Gesichtspunkten konstruierte Elektrode Analysen von Metallsalzlösungen gestattet, welche weitgehend unabhängig von der Anwesenheit anderer Zusätze sind.

Tübingen, Physikalisches Institut, Februar 1929.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Atomgewichte für 1929. Der 9. Bericht der Deutschen Atomgewichtskommission[1]) bringt insgesamt 21 Änderungen der bisher geltenden Atomgewichte. Dabei handelt es sich aber in keinem Fall um wesentliche, für den praktischen Gebrauch ins Gewicht fallende Neufestsetzungen. Die Kommission hat vielmehr eine grundsätzliche Revision der Tabelle vorgenommen, weil sie zu der Überzeugung gekommen ist, dass der Wert für das Atomgewicht des Silbers, der ja als Grundlage für die Berechnung zahlreicher anderer Atomgewichte dient, jetzt wesentlich genauer feststeht. Sie hat sich endgültig für

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **62**, 1 (1929).

den Wert Ag = 107,880 entschieden und ist der Ansicht, dass dieser Wert mit einer Unsicherheit von nicht mehr als ± 0,001 feststeht. Infolgedessen war es möglich, in einer grossen Zahl von Fällen auch die zweite Dezimale mit einiger Sicherheit anzugeben; vielfach konnten auch genügend gestützte Werte für die dritte, beim Wasserstoff sogar für die vierte Dezimale angegeben werden. Die unter Berücksichtigung all dieser Änderungen sich ergebende Tabelle der praktischen Atomgewichte für 1929 ist auf S. 219 mitgeteilt. Wir stellen die einzelnen vorgenommenen Änderungen nachstehend noch besonders zusammen.

Barium **137,36** statt 137,37; Cadmium **112,41** statt 112,40; Kohlenstoff **12,000** statt 12,00; Cerium **140,13** statt 140.2; Kobalt **58,94** statt 58,97; Dysprosium **162,46** statt 162,5; Erbium **167,64** statt 167,7; Wasserstoff **1,0078** statt 1,008; Helium **4,002** statt 4,00; Jod **126,93** statt 126,92; Lithium **6,940** statt 6,94; Neon **20,18** statt 20,20; Nickel **58,69** statt 58,68; Phosphor **31,02** statt 31,04; Blei **207,21** statt 207,20; Platin **195,23** statt 195,2; Schwefel **32,06** statt 32,07; Samarium **150,43** statt 150,4; Uran **238,14** statt 238,18; Vanadium **50,95** statt 51,0; Zirkonium **91,22** statt 91,25.

Dem Bericht der Atomgewichtskommission ist wieder eine Besprechung der in der Berichtsperiode veröffentlichten Untersuchungen beigefügt. Nach physikochemischen Methoden wurde von G. P. Baxter und H. W. Starkweather[1]) das Atomgewicht von Neon und Argon neu bestimmt, was zu der Änderung des Wertes für Neon führte; für Argon wurde der alte Wert gut bestätigt.

Bei den Atomgewichtsbestimmungen nach chemischen Verfahren werden die Ergebnisse der Arbeit von O. Hönigschmid und J. Goubeau[2]) über Kalium, auf die im letzten Bericht[3]) bereits hingewiesen wurde, eingehend besprochen. Von besonderem Interesse sind die bei dieser Gelegenheit mitgeteilten Untersuchungen der beiden Forscher über das Atomgewicht von sogenanntem «schweren» Kalium, das sich bei einem Versuch zur partiellen Trennung der Kalium-Isotopen durch G. v. Hevesy und Marie Lögstrup[4]) ergeben hatte. Hönigschmid und Goubeau erhielten für dieses Material, das nach den Berechnungen 5,69% K_{41} enthalten sollte, ein Atomgewicht von 39,109 gegenüber dem Normalwerte von 39,104. Es ist also tatsächlich eine deutliche Erhöhung des Atomgewichts festgestellt worden. Messungen der Radioaktivität dieser Präparate, die durch M. Biltz und H. Ziegert[5]) vorgenommen wurden, zeigten gleichzeitig, dass das schwerere Kalium auch eine erhöhte Radioaktivität gegenüber gewöhnlichem Kalium besitzt. Wahrscheinlich kommt die Radioaktivität nur dem K_{41} und ebenso bei dem Rubidium nur dem Rb_{87} zu.

[1]) Proc. Nat. Acad. Washington **14**, 50, 57 (1928). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **163**, 93 (1927). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 298 (1928). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **171**, 1 (1928). — [5]) Physik. Ztschrft. **29**, 197 (1928).

1929.
Praktische Atomgewichte.

Ag	Silber	107,880	Mn	Mangan	54,93
Al	Aluminium	26,97	Mo	Molybdän	96,0
Ar	Argon	39,94	N	Stickstoff	14,008
As	Arsen	74,96	Na	Natrium	22,997
Au	Gold	197,2	Nb	Niobium	93,5
B	Bor	10,82	Nd	Neodym	144,27
Ba	Barium	137,36	Ne	Neon	20,18
Be	Beryllium	9,02	Ni	Nickel	58,69
Bi	Wismut	209,00	**O**	**Sauerstoff**	**16,000**
Br	Brom	79,916	Os	Osmium	190,9
C	Kohlenstoff	12,000	P	Phosphor	31,02
Ca	Calcium	40,07	Pb	Blei	207,21
Cd	Cadmium	112,41	Pd	Palladium	106,7
Ce	Cerium	140,13	Pr	Praseodym	140,92
Cl	Chlor	35,457	Pt	Platin	195,23
Co	Kobalt	58,94	Ra	Radium	225,97
Cp	Cassiopeium	175,0	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,01	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,06
Dy	Dysprosium	162,46	Sb	Antimon	121,76
Em	Emanation	222	Sc	Scandium	45,10
Er	Erbium	167,64	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152,0	Si	Silicium	28,06
F	Fluor	19,00	Sm	Samarium	150,43
Fe	Eisen	55,84	Sn	Zinn	118,70
Ga	Gallium	69,72	Sr	Strontium	87,63
Gd	Gadolinium	157,3	Ta	Tantal	181,5
Ge	Germanium	72,60	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,0078	Te	Tellur	127,5
He	Helium	4,002	Th	Thorium	232,12
Hf	Hafnium	178,6	Ti	Titan	47,90
Hg	Quecksilber	200,61	Tl	Thallium	204,39
Ho	Holmium	163,5	Tu	Thulium	169,4
In	Indium	114,8	U	Uran	238,14
Ir	Iridium	193,1	V	Vanadium	50,95
J	Jod	126,93	W	Wolfram	184,0
K	Kalium	39,104	X	Xenon	130,2
Kr	Krypton	82,9	Y	Yttrium	88,93
La	Lanthan	138,90	Yb	Ytterbium	173,5
Li	Lithium	6,940	Zn	Zink	65,38
Mg	Magnesium	24,32	Zr	Zirkonium	91,22

Eine sehr sorgfältige neue Bestimmung des Atomgewichtes des Caesiums haben Th. W. Richards und M. Françon[1]) vorgenommen und dabei den bisher geltenden Wert 132,81 durchaus bestätigt, obgleich nach den Versuchen von F. W. Aston das Caesium als Reinelement mit der Masse $133 \pm 0{,}2$ eigentlich ein etwas höheres Atomgewicht zeigen sollte.

Beim Kupfer kommt Hönigschmid nochmals auf die Arbeiten von R. Ruer und Mitarbeitern zurück[2]) und erklärt, dass er sich nunmehr davon überzeugt habe, dass alle Fehlerquellen der Ruerschen Methode jetzt ausgeschaltet seien. Trotzdem kann die Kommission sich vorläufig nicht entschliessen, den sich aus den Ruerschen Arbeiten ergebenden Wert für Kupfer 63,54 an Stelle des bisher geltenden Wertes von 63,57 einzuführen, da letzterer durch zahlreiche Untersuchungen von Richards sehr sicher gestützt erscheint.

Zur weiteren Sicherung des Atomgewichts des Silbers sind von O. Hönigschmid und R. Sachtleben[3]) Untersuchungen über den Abbau von Bariumperchlorat zu Bariumchlorid und Messung des gebildeten Chlorides mit Silber gemacht worden. Das erforderliche reine Barium wurde durch oftmalige Krystallisation von Bariumnitrat gewonnen. Aus dem Nitrat wurde dann auf dem Wege über das mit destilliertem reinen Ammoniumcarbonat gefällte Bariumcarbonat und Auflösen des letzteren in reinster Perchlorsäure das Perchlorat dargestellt. Dieses wurde wiederholt umkrystallisiert und war praktisch frei von Chloriden. Durch Erhitzen im Salzsäurestrom bei 550° erfolgte dann die Umwandlung zu Bariumchlorid. Dieses wurde in üblicher Weise mit Silber gemessen. Das Ergebnis der Untersuchungen führte zu dem Wert von 107,880 und steht in bester Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen[4]). Auf Grund dieser Untersuchungen hat sich die Kommission endgültig zur Annahme des Wertes Ag = 107,880 und zu den daraus sich ergebenden eingangs dargelegten Umrechnungen entschlossen.

Für das Atomgewicht des Bariums ergibt sich gleichzeitig aus der Untersuchung von Hönigschmid und Sachtleben der Wert 137,355, der dann zur Aufnahme des Wertes 137,36 in die Tabelle geführt hat.

Das Atomgewicht des Ceriums wurde von O. Hönigschmid und H. Holch[5]) durch Analyse des Cerochlorides neu bestimmt. Der sich dabei ergebende Wert 140,13 erscheint zuverlässiger als der vor 25 Jahren von Brauner nach der Sulfat-, bezw. Oxalatmethode ermittelte Wert 140,25.

Ebenfalls durch eine Analyse des Chlorides erfolgte eine Neubestimmung des Wertes für Erbium durch A. E. Boss und B. S.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 2162 (1928). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **66**, 42 (1925). — [3]) Ztschrft. f. anorg Chem. **178**, 1 (1929). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 296 (1928). — [5]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **177**, 91 (1928).

Hopkins[1]). Sie führte zur Neufestsetzung des Atomgewichts für Erbium auf 167,64 gegenüber 167,7.

Für Titan wurden die an dieser Stelle bereits erwähnten Untersuchungen[2]) von G. P. Baxter und A. Q. Butler[3]) fortgesetzt, indem auch das Titantetrabromid untersucht wurde. Dabei wurde der bisherige Wert völlig bestätigt.

Der Versuch, beim Uran eine bessere Übereinstimmung der experimentell bestimmten und der theoretisch geforderten Atomgewichte zu erreichen, wurde von O. Hönigschmid und W. E. Schilz[4]) durch Untersuchung von Uran(IV)chlorid gemacht. Dabei ergab sich gegenüber dem alten, durch entsprechende Analyse von Uran(IV)bromid erhaltenen Wert von 238,17 der neue Wert für das Atomgewicht des Urans zu 238,14. Die Atomgewichts-Kommission hält diesen Wert für zuverlässiger.

Schliesslich wird noch über eine Untersuchung von Walter Noddack und Ida Noddack[5]) über das Atomgewicht des Rheniums berichtet. Den genannten Forschern standen 120 *mg* eines aus norwegischen Nickelerzen und aus Molybdänglanz gewonnenen sehr reinen Präparates zur Verfügung. Die zuverlässigsten Werte für das Atomgewicht wurden durch Reduktion des Disulfides ReS_2 zu Metall erhalten und ergaben im Mittel den Wert $188{,}71 \pm 0{,}25$.

Der Besprechung der einzelnen Atomgewichtsbestimmung folgt wieder ein Überblick über das Ergebnis der Isotopenforschung, aus dem wir nur erwähnen, dass es F. W. Aston jetzt auch gelungen ist, mit seinem Apparat beim Zink 7 Isotope einwandfrei festzustellen.

L. Fresenius.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Zur Analyse der Essigsäure und des Essigsäureanhydrids. Die Gehaltsbestimmung von Eisessig unterzieht Cecil O. Harvey[6]) einer kritischen Betrachtung. Die Bestimmung des Gehaltes im Eisessig durch Ermittlung des Erstarrungspunktes soll genauere Werte ergeben als die Titration, da letztere zumeist infolge Gegenwart von Spuren von Ameisensäure zu hohe Daten anzeigt. Der Erstarrungspunkt wird folgendermaßen festgelegt. Eine Probe der zu untersuchenden Säure wird in einer Kältemischung abgekühlt und nach Unterkühlung zum Erstarren gebracht. Hat man so den Erstarrungspunkt annähernd bestimmt, so unterwirft man eine zweite Probe der Abkühlung im Wasserbad, dessen Temperatur 5^0 unter dem bei der ersten Bestimmung gefundenen Näherungswert liegt. Die Säure wird um 1^0 unterkühlt,

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 298 (1928). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 299 (1926). — [3]) Journ. Americ. Chem, Soc. **50**, 408 (1928). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **170**, 145 (1928). — [5]) Ztschrft. f. Elektrochem. **34**, 627, 630 (1928). — [6]) Analyst **51**, 238 (1926).

dann das Thermometer, das bei der ersten Bestimmung verwendet worden war, schnell eingetaucht, so dass Krystallbildung eintritt.

Über die Beziehung zwischen Erstarrungspunkt und Gehalt wird auf eine Tabelle in der «Quantitativen Analyse» von C. R. Fresenius[1]) verwiesen. Dem annähernd linearen Verlauf der Kurve entsprechend lässt sich der Säuregehalt aus der Formel $x = 0{,}64\,t + 89{,}5$ berechnen. t bedeutet die Erstarrungstemperatur in (°C).

Zur Analyse des Eisessigs finden sich einige Bemerkungen in einer Arbeit von H. Droop Richmond und Eric H. England[2]). Der Zusammenhang zwischen spezifischem Gewicht, Erstarrungspunkt und Essigsäuregehalt von Eisessig wird an der auf S. 223 abgedruckten Tabelle erläutert.

Ferner wird der Einfluss des Gehaltes der Essigsäure an Propionsäure auf Erstarrungspunkt und spezifisches Gewicht untersucht. Es wird ermittelt, dass 1% Propionsäure eine Erniedrigung des spezifischen Gewichtes von durchschnittlich 0,00065 und eine Erstarrungspunkts-Depression von 0,485° bewirkt.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes soll so vorgenommen werden, dass die zu prüfende Säure um 1° unterkühlt wird. Stärkeres Unterkühlen ergibt fehlerhafte Resultate. Um die Einwirkung von Feuchtigkeit zu vermeiden, nimmt man zweckmäßig eine grössere Probe von etwa 100 *ccm* für die Untersuchung.

Eine angenäherte Bestimmung der Propionsäure in Essigsäure wird nach der Methode von E. Duclaux[3]) vorgenommen.

Eine Verunreinigung durch Aldehyd wird mit Hilfe von Schiffs[4]) Reagens erkannt, Ketone werden mit Quecksilberchlorid nach G. Denigès[5]) nachgewiesen.

Über die Chromatoxydation der Homologen der Essigsäure berichtet L. J. Simon[6]). Es wurde die Oxydationswirkung von Chromschwefelsäuremischung einerseits und Silberchromat andererseits auf Essigsäure und deren Homologen herauf bis zur Stearinsäure einer eingehenden Untersuchung unterzogen und dabei festgestellt:

1. Die Homologen der Essigsäure werden, wie die Essigsäure selbst, durch Silberchromat quantitativ oxydiert.
2. Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäuremischung fällt die Regelmäßigkeit besonders auf, mit der ein Kohlenstoffatom unverbrannt bleibt.

Verfasser zieht hieraus die Folgerung, dass die Oxydation der Fettsäuren an der COOH-Gruppe einsetzt und dann Atom für Atom fortschreitet, um schliesslich bei der Essigsäure zum Stillstand zu kommen. Eine Stütze für diese Anschauung wird in der Tatsache gesucht, dass

[1]) Siebente englische Ausgabe Bd. II, S. 204. — [2]) Analyst **51**, 283 (1926). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **39**, 376 (1900). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **52**, 608 (1913). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **40**, 416 (1901). — [6]) Compt. rend. **175**, 167 (1922).

Gefrierpunkte und spezifische Gewichte von Essigsäure.

Säure %	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
99	14,74	14,92	15,10	15,28	15,47	15,65	15,84	16,04	16,24	16,43
	1,0582	1,0580	1,0577	1,0574	1,0572	1,0569	1,0566	1,0564	1,0561	1,0558
98	13,12	13,27	13,43	13,58	13,74	13,90	14,06	14,23	14,40	14,57
	1,0606	1,0604	1,0602	1,0599	1,0596	1,0594	1,0592	1,0589	1,0587	1,0584
97	11,68	11,82	11,96	12,10	12,24	12,38	12,52	12,67	12,82	12,97
	1,0627	1,0625	1,0623	1,0621	1,0619	1,0617	1,0615	1,0613	1,0611	1,0608
96	10,34	10,47	10,61	10,74	10,87	11,00	11,14	11,27	11,40	11,54
	1,0646	1,0644	1,0642	1,0641	1,0639	1,0637	1,0635	1,0633	1,0631	1,0629
95	9,08	9,20	9,32	9,45	9,57	9,70	9,82	9,95	10,08	10,21
	1,0663	1,0661	1,0660	1,0658	1,0657	1,0655	1,0653	1,0651	1,0650	1,0648
94	7,83	7,95	8,08	8,20	8,33	8,46	8,58	8,70	8,83	8,95
	1,0677	1,0676	1,0674	1,0673	1,0671	1,0670	1,0669	1,0667	1,0666	1,0664
93	6,67	6,78	6,89	7,01	7,13	7,24	7,36	7,48	7,59	7,71
	1,0689	1,0688	1,0687	1,0685	1,0684	1,0683	1,0682	1,0681	1,0679	1,0678
92	5,57	5,67	5,78	5,89	6,00	6,11	6,22	6,33	6,45	6,56
	1,0699	1,0698	1,0697	1,0696	1,0695	1,0694	1,0693	1,0692	1,0691	1,0690
91	4,52	4,62	4,72	4,83	4,93	5,04	5,14	5,25	5,35	5,46
	1,0708	1,0707	1,0706	1,0705	1,0704	1,0704	1,0703	1,0702	1,0701	1,0700
90	3,51	3,61	3,71	3,81	3,91	4,01	4,11	4,21	4,32	4,42
	1,0716	1,0715	1,0715	1,0714	1,0713	1,0712	1,0711	1,0710	1,0710	1,0709

Zwischen 95 und 100% besteht die folgende Beziehung zwischen Gefrierpunkt und spezifischem Gewicht. Die Fehlergrenze übersteigt 0,1, bezw. 0,0001 nicht.
(16,63 — Gefrierpunkt) × 0,00144 = Spez. Gew. — 1,0555.

Bleichromat in Gegenwart von Schwefelsäure Essigsäure bei 100° zu oxydieren vermag, dass es ferner die höheren Homologen bereits bei Temperaturen unterhalb 100° bis zu Essigsäure oxydiert und in zweiter Reaktionsphase durch Temperatursteigerung über 100° den Rest verbrennt. Der Reaktionsverlauf wird durch folgendes Schema dargestellt:

$$R - CH_2 - COOH \longrightarrow R - CO - COOH \longrightarrow R - COOH, \ldots\ldots$$

Über die Oxydation von Essigsäure durch verschiedene Metallchromate, verglichen mit der Oxydation durch Silberbichromat bei der Bestimmung von Kohlenstoff nach der Silberchromschwefelsäure-Methode hat L. J. Simon[1]) Versuche angestellt. Es wird untersucht, ob nach der vom Verfasser beschriebenen Kohlenstoffbestimmung[2]) durch Oxydation mittels konzentrierter Schwefelsäure und Silberbichromat das $Ag_2Cr_2O_7$ durch andere Metallchromate ersetzbar ist. Es wurde versucht, Essigsäure durch die Chromate von Silber, Kobalt, Nickel, Quecksilber, Kupfer, Eisen, Zink, Magnesium quantitativ zu oxydieren. Der theoretische Kohlenstoffgehalt von 40% wird nur bei der Oxydation mit Silberchromat gefunden; man erhält mit Chromat, von Kobalt nur 11,87%, von Nickel 7,99%, von Quecksilber 7,14%, von Kupfer 5,87%, von Eisen 5,96%, von Zink 4,36%, von Magnesium 4,92%. Ferner wurde die Oxydationswirkung von CrO_3 in Gegenwart von Ammoniumvanadat-molybdat und Natriumwolframat untersucht. Es trat zwar eine Oxydationswirkung ein; diese ist jedoch nicht mit der des Silberchromates vergleichbar.

Über den Nachweis und die Bestimmung von Quecksilber in der Acetylenessigsäure liegt eine ausführliche Arbeit von G. Reif[3]) vor. Der Verfasser gibt eine kritische Beschreibung eines in England üblichen Verfahrens, nach dem geringste Mengen von Quecksilber in Essigsäure elektrochemisch nachgewiesen und bestimmt werden.

100—150 *ccm* der zu untersuchenden 30—50%igen Essigsäure werden nach Zugabe von 2 *ccm* konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4) oder 1—2 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) zwischen einer Platinanode und einer Goldelektrode von 1 *qcm* Fläche elektrolysiert. Die Stromstärke soll etwa 0,1 Amp. betragen, die Spannung 3—4 Volt. Es wird etwa 6 Stunden Strom durch die Lösung geschickt.

Für den qualitativen Nachweis eignet sich am besten eine mikroskopische Untersuchung, die man folgendermaßen vornimmt. Nach der Elektrolyse wird die mit Wasser abgespülte und getrocknete Goldkathode in ein Quarzröhrchen von 15 *cm* Länge und etwa 1 *cm* Durchmesser eingebracht, das Röhrchen mit einem Objektträger bedeckt und das Quecksilber durch schwaches Erwärmen des Röhrchens mit kleiner leuchtender Flamme gegen den Objektträger destilliert, auf dem es sich

[1]) Compt. rend. **178**, 1816 (1924). — [2]) Compt. rend. **178** 775 (1924); vergl. diese Ztschrft. **72**, 473 (1927). — [3]) Arb. Reichsgesundh. Amt **57**, 173 (1926).

in Form von Tröpfchen niederschlägt. Unter dem Mikroskop erscheint dann im durchfallenden Licht der Quecksilberbelag in Form kleiner, kugelförmiger Tropfen, im auffallenden Licht einem Sternenhimmel ähnlich. Der Nachweis kann auch so erfolgen, dass man das Quecksilber am oberen wassergekühlten Teil des Quarzröhrchens niederschlägt, die Elektrode entfernt, ein Körnchen Jod hingefügt und dieses verdampft. Es bildet sich sofort leicht zu erkennendes rotes Quecksilberjodid.

Zur quantitativen Bestimmung wird zunächst ebenfalls eine Elektrolyse in der gleichen Weise ausgeführt. Das Quecksilber wird durch Erwärmen von der Goldkathode entfernt und an den Wandungen des Quarzröhrchens niedergeschlagen. Die Bestimmung erfolgt dann nach einem an die Methode von E. Rupp[1]) angelehnten Verfahren auf jodometrischem Wege. Man löst das Quecksilber mit 10 *ccm* heisser verdünnter Salpetersäure vom spezifischem Gewicht 1,17 von den Wandungen des Röhrchens, indem man letzteres mit der verdünnten Salpetersäure eine Viertelstunde in Wasser von 80° stellt und hiernach mit etwa 5 *ccm* heisser Salpetersäure nachwäscht. Die vereinigten Salpetersäuremengen werden zur Vertreibung nitroser Gase auf dem Wasserbad $^1/_4$ Stunde erwärmt, dann werden die über der Flüssigkeit stehenden Dämpfe abgesaugt. Hierauf wird das Röhrchen nochmals mit etwas heissem Wasser, das mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert ist, nachgespült; diese Waschflüssigkeit wird der Salpetersäurelösung hinzugefügt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit 50 *ccm* Wasser wird die Lösung mit 10%iger Natronlauge schwach alkalisch gemacht, dann mit 1 *g* Jodkalium (in mehreren Teilmengen) versetzt. Man gibt fernerhin 20 *ccm* 10%iger Natronlauge und eine Mischung von 5 *ccm* 35%igem Formaldehyd und 10 *ccm* Wasser portionsweise hinzu, schüttelt die Mischung kräftig 2 Minuten lang und lässt eine Stunde stehen. Danach wird mit etwa 20 *ccm* Eisessig deutlich angesäuert und abermals eine Minute lang kräftig geschüttelt. Die angesäuerte Flüssigkeit wird mit 20—30 *ccm* 0,2 n-Jodlösung versetzt und nach 15 Minuten mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. Gewichtsmäßig können noch mit genügender Sicherheit 0,2 *mg* Quecksilber erfasst werden. Qualitativ lässt sich noch deutlich $^1/_{100}$ *mg* Quecksilber — das aus 100 *ccm* 50%iger Essigsäure stammt — nachweisen.

Über ein Verfahren zur Bestimmung von Propionsäure in Essigsäure berichtet Fritz Baum[2]): Die vielfach angewandte Methode der Bestimmung von kleineren Mengen Propionsäure in Essigsäure durch Überführung in ein geeignetes Salz, etwa das Natrium-, Calcium- oder Silbersalz, wird als ungenau erachtet, da der Gehalt der beiden Säuren an Metall nicht genügend grosse Unterschiede zeigt. Das von anderer Seite[3]) empfohlene Verfahren zur

[1]) Arch. der Pharm. **243**, 300 (1905); vergl. diese Ztschrft. **46**, 440 (1907). — [2]) Chem. Ztg. **51**, 517 (1927). — [3]) E. Fyleman, Chemical Age **10**, 34 (1924).

Bestimmung von Butter- und Propionsäure neben Essigsäure, bei dem die höheren Homolgen durch CrO_3-Mischung oxydiert werden, wird einer näheren Untersuchung unterzogen. Es werden genau einzuhaltende Versuchsbedingungen festgelegt. Man verfährt folgendermaßen:

Von der zu untersuchenden Essigsäure wird eine etwa 2 n-Lösung von genau festgestelltem Gehalt bereitet. Liegt Eisessig zur Untersuchung vor, so wägt man in ein 100 *ccm*-Messkölbchen etwa 12 *ccm* ein und füllt zur Marke auf. 25 *ccm* der Lösung werden in ein 300 *ccm*-Rundkölbchen aus Jenaer Glas mit 12 *cm* langem Hals eingefüllt und mit 75 *ccm* 0,25 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung versetzt; die Mischung wird vorsichtig mit 70 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Dann bringt man 1—2 sorgfältig hergestellte Siederöhrchen in den Kolben, hängt in den Kolbenhals einen gläsernen Intensivkühler, mischt die konzentrierte Säure mit der überstehenden Lösung und erhitzt zum Sieden. Nach 3stündigem Kochen lässt man erkalten und füllt in einen 500 *ccm* Messkolben um. Es wird bis zur Marke mit Wasser verdünnt. 100 *ccm* pipettiert man in eine frisch bereitete Lösung von 1,5 *g* Jodnatrium in wenigen *ccm* Wasser und 10 *ccm* verdünnter Salzsäure (1 Teil konzentrierte HCl + 4 Teile Wasser). Die von der unverbrauchten $K_2Cr_2O_7$-Menge ausgeschiedene äquivalente Menge Jod wird mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert. Die Titration wird in einer Glasstopfenflasche von etwa $^3/_4$ *l* vorgenommen. 1 *ccm* 0,1 n-Lösung entspricht 0,00123 *g* Propionsäure.

Enthält die Essigsäure Ameisensäure, so ist eine entsprechende Korrektur anzubringen. Nach den Angaben des Verfassers verdienen folgende Punkte besondere Beachtung:

1. Bei Verbindung von Kölbchen und Kühler darf keine Kork- oder Gummistopfenverbindung genommen werden. Steht kein Intensivkühler zur Verfügung, so ist der Kühler mit dem Kolben durch Schliff zu verbinden.
2. Von grosser Wichtigkeit ist ein gleichmäßiges Sieden während des Erhitzens. Abgesehen von dem lästigen Stossen der Mischung werden die Oxydationsbedingungen durch die Überhitzung in nachteiligem Sinn beeinflusst.
3. Die Endkonzentration der zur Oxydation angesetzten Mischung muss in bezug auf Schwefelsäure und Menge des Oxydationsmittels stets genau eingehalten werden. Es ist deshalb stets die passend bemessene Menge der Analysensubstanz zu wählen, derart, dass sie mit Wasser zusammen eine Lösung von 25 *ccm* bildet.

Bei Beobachtung dieser Punkte erreicht man bei wiederholten Parallelversuchen vollkommene Übereinstimmung oder nur Abweichungen von 0,1—0,2 *ccm* 0,1 n-Lösung im Thiosulfatverbrauch.

Der Verfasser versucht dieses Verfahren auf die Bestimmung von Verunreinigung von Essigsäureanhydrid[1]) durch Propionsäure, bezw. Propionsäureanhydrid auszudehnen. Es hat sich indessen herausgestellt,

[1]) Chem. Ztg. **51**, 538 (1927).

dass keine übereinstimmenden Resultate zu erzielen sind. Zu quantitativen Bestimmungen ist die Methode in diesem Fall also nicht brauchbar.

Eine quantitative Bestimmung von Essig-, Propion- und Buttersäure stammt von R. D. Crowell[1]). Aus einer Lösung der drei Säuren, die Chlorcalcium und etwas Chlorkalium enthält, wird durch Kerosin im wesentlichen die Buttersäure neben wenig Propionsäure ausgeschüttelt. Hinsichtlich der Art der Ausführung und der Berechnung muss auf das Original verwiesen werden.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Essigsäure in Essigsäureanhydrid haben James H. Walton und Lloyd L. Withrow[2]) beschrieben. Die Methode basiert auf der Zersetzung von Ameisensäure durch Essigsäureanhydrid in Gegenwart von organischen Basen als Katalysatoren und auf der Tatsache, dass durch die Gegenwart von Essigsäure eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt wird. Das Produkt Reaktionsgeschwindigkeit $\times$ Essigsäurekonzentration ist stets konstant. Für Essigsäurekonzentrationen bis zu einem Gehalt von 5 % wurde eine Kurve aufgestellt, die als Abszisse den Gehalt an Essigsäure, als Ordinate die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $HCOOH = H_2O + CO$ enthält. Für den Versuch werden angewendet: 25 *ccm* des zu untersuchenden Essigsäureanhydrids, 0,25 *g* Strychnin als Katalysator und 0,07 *ccm* wasserfreie Ameisensäure. Man arbeitet bei einer Temperatur von 35° und misst die Menge des entwickelten Gases und die Zeit. Aus der Reaktionsgeschwindigkeit wird mit Hilfe der Kurve direkt auf den Prozentgehalt geschlossen.

Eine gasometrische Methode zur Bestimmung von Essigsäureanhydrid beschreibt L. Whitford[3]). Das Verfahren beruht auf der Zersetzung von Oxalsäure durch Essigsäureanhydrid nach der Formel

$$(COOH)_2 + (CH_3CO_2)O \rightarrow CO + CO_2 + 2\,CH_3COOH.$$

Die Zersetzung der Oxalsäure geht unter der katalytischen Einwirkung von Pyridin ausserordentlich schnell vor sich und wird folgendermaßen vorgenommen.

Das Pyridin wird zunächst sorgfältigst mit Natriumhydroxyd und Bariumoxyd getrocknet, dann über Calciumcarbid destilliert und direkt im Reaktionsgefäss aufgefangen. Zu diesem trocknen Pyridin gibt man einen Überschuss wasserfreier Oxalsäure und etwa 0,17—0,19 *g* des zu untersuchenden, in einem mit Schliffstopfen verschlossenen Wägegläschen gewogenen Essigsäureanhydrids. Aus der entwickelten Gasmenge errechnet sich der Gehalt. Die Resultate sollen sehr befriedigend sein.

Die Analyse des Essigsäureanhydrids wird nach einer Vorschrift von W. S. Calcott, F. L. English und O. C. Wilbur[4]) mit Hilfe von Dichloranilin vorgenommen. Man verfährt folgendermaßen.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **40**, 453 (1918). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 2689 (1923). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 2939 (1925). — [4]) Ind. Eng. Chem. **17**, 942 (1925).

1. In einen Erlenmeyer wägt man 2,000 *g* 2,4-Dichloranilin ein und fügt dazu 25 *ccm* Eisessig. Dann wägt man 0,6 — 0,7 *g* des zu untersuchenden Essigsäureanhydrids genau in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen verschliessbaren Wägegläschen ab und wirft es nach Entfernung des Stopfens in den Erlenmeyer, verschliesst diesen und schwenkt so lange, bis das Anhydrid aus dem Wägeglas ausgewaschen ist. Die Mischung wird eine Stunde bei 25° sich selbst überlassen.

Die Lösung wird mit 150 *ccm* Wasser, das 25 *ccm* 35%ige Salzsäure enthält, unter Wahrung einer Temperatur von 15—20° in ein 400 *ccm*-Becherglas übergespült. Dann wird die Temperatur der Lösung auf 20 — 25° gesteigert und der Überschuss an Dichloranilin mit 0,1n-Natriumnitritlösung titriert. Der Endpunkt wird bei Einhaltung einer Zeitgrenze von einer Minute durch Tüpfeln auf Jodkalium-Stärkepapier festgestellt.

Die Anwesenheit des Dichloracetanilids stört nicht, vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht über 26° steigt und die Titration vom Zeitpunkt der Verdünnung ab innerhalb einer Stunde beendet ist.

2. Zur Bestimmung der vom Dichloranilin verbrauchten Menge 0,1 n-Nitritlösung wägt man 0.9 — 1,0 *g* Dichloranilin ein und geht wie oben vor mit der Ausnahme, dass man kein Anhydrid hinzufügt. Es wird wie oben mit 0,1 n-Natriumnitritlösung titriert.

3. Es wird die Menge 0,1 n-Natriumnitritlösung bestimmt, die bis zum Eintreten der Salpetrigsäurereaktion in der gleichen, bei der obigen Bestimmung angewendeten Wasser-, Salzsäure- und Essigsäuremenge verbraucht wird. Aus der acetylierten Dichloranilinmenge errechnet sich der Gehalt an Essigsäureanhydrid.

Nach K. J. P. Orton und A. E. Bradfield [1]) wird die Bestimmung kleiner Mengen Essigsäureanhydrid in Essigsäure ebenfalls mit 2,4-Dichloranilin vorgenommen. Der Überschuss des nicht acetylierten Dichloranilins wird mit Bromlösung zurücktitriert, ohne dass das bei der Reaktion gebildete Anilid zuvor entfernt zu werden braucht. Zu 75 *ccm* der zu untersuchenden Säure gibt man 10 *ccm* einer Lösung von 2,4-Dichloranilin in Essigsäure, (die etwa 3 *g* in 250 *ccm* enthält). Man lässt die Lösung bis zum nächsten Morgen stehen, versetzt mit 85 *ccm* Wasser, 10 *ccm* 10%iger Salzsäure und 10 *ccm* etwa 0,2 n-Bromid-Bromatlösung. Man verschliesst das Gefäss und gibt nach 5 Minuten Kaliumjodid hinzu. Das ausgeschiedene Jod wird mit 0,05 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Br_2 ist äquivaleut $C_6H_3Cl_2 . NH_2$.

Die Analyse von Essigsäureanhydrid machen H. Droop Richmond und J. A. Eggleston [2]) zum Gegenstand einer Untersuchung. Sie bedienen sich einer calorimetrischen Methode, die auf der Bildung von Acetanilid nach der Gleichung

$$(CH_3CO)_2O + C_6H_5NH_2 = C_6H_5NHCO . CH_3 + CH_3COOH$$

beruht.

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1927, S. 983. — [2]) Analyst **51**, 281 (1926).

200 *ccm* einer aus 188 Raumteilen Toluol und 12 Raumteilen Anilin bestehenden Mischung werden in einen Kolben eingefüllt, der zum Schutz gegen äussere Temperatureinflüsse in einem evakuierten Gefäss untergebracht ist. Es wird ein in $^1/_{1000}{}^0$ eingeteiltes Thermometer eingeführt und das Gefäss so lange in einer Schüttelmaschine bewegt, bis die Temperatur konstant ist. Aus einer Pipette gibt man 2 *ccm* des zu untersuchenden Essigsäureanhydrids hinzu, schüttelt und liest die Endtemperatur ab. Im allgemeinen beträgt die Temperatursteigerung etwa 5^0. Da die Gehalt-Wärmetönung-Kurve linear verläuft, braucht man die Temperaturerhöhung nur mit einem einmal empirisch zu ermittelnden Faktor zu multiplizieren, um zu dem gesuchten Gehalt zu kommen. Dieser Faktor ist natürlich für jede Apparatur neu zu bestimmen. Bei diesem Versuch sind die gleichen Bedingungen zu wählen, die bei der eigentlichen Analyse obwalten. Der Verfasser ermittelte beispielsweise für den von ihm benutzten Apparat bei Verwendung einer Einwage von 2 *ccm* den Faktor 19,6. Als Beispiel sei eine Analyse herausgegriffen:

Für eine Einwage von 2 *ccm* eines Essigsäureanhydridmusters vom spezifischen Gewicht 1,0880 wurde eine Temperaturerhöhung von $5{,}004^0$ ermittelt. Hieraus ergibt sich für den Gehalt des Essigsäureanhydrids durch Multiplikation der Temperaturerhöhung mit 19,6 der Wert $98{,}1\,\%$.

H. Schulz.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Mehl. Über die Backfähigkeit eines Mehles gibt zur Zeit der Backversuch den besten Aufschluss. Ch. Schweizer[1]) fügt dem Backversuch ergänzend die Bestimmung des Wasserbindungsvermögens und die Bestimmung der Maximalexpansionan, unter Zugrundelegung der Arbeiten von C. H. Bailey[2]), A. Maurizio[3]) und A. Fornet[4]), sowie von eigenen Versuchen. Es wird schliesslich folgende Methode empfohlen:

1. Bestimmung des Wasserbindungsvermögens. Das frisch gesiebte Mehl wird in eine Porzellanschale gebracht; mit dem Boden einer kleinen Porzellanschale wird eine Grube eingedrückt. In diese Vertiefung gibt man 10 *ccm* 48^0 warmes destilliertes Wasser. Nunmehr verrührt man das Wasser mit einem Glasstabe, so dass eine Mehlkugel entsteht. Wenn die Kugel äusserlich trocken aussieht, knetet man mit der Hand weiter Mehl ein, bis der Teig nicht mehr klebt, sich aber noch feucht anfühlt; dann wird die Kugel gewogen und aus dem gefundenen Wert das von 100 *g* Mehl gebundene Wasser berechnet.

2. Bestimmung der Maximalexpansion: 2,5 *g* Hefe werden in der dem Wasserbindungsvermögen von 50 *g* Mehl entsprechenden Menge

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **18**, 78 (1927). — [2]) Journ. Ind. Eng. Chem. 8, 53 (1916). — [3]) Nahrungsmittel aus Getreide I, S. 425 (1917). — [4]) Theorie der praktischen Brotbereitung.

Wasser in der Teigschale des Fornetschen «Mehlometers» bei 48° verteilt. Dann werden 50 *g* Mehl, dem man 1,5 *g* Kochsalz zugesetzt hat, zugegeben und hierauf mittels Pistills oder mittels eines Löffels 3 Minuten durchgeknetet. Man bringt jetzt den Teig in einen 250 *ccm*-Messcylinder derart, dass der ganze untere Teil des Cylinders gleichmäßig ausgefüllt wird. Auf die Oberfläche des Teiges legt man ein Scheibchen geleimtes Papier, auf das ein Gewichtstein zu stehen kommt, der an einer über eine Rolle laufenden Schnur befestigt ist. Am anderen Ende der Schnur hängt ein Gewichtstein gleichen Gewichts. Der in dem Cylinder befindliche Gewichtstein wird durch den sich ausdehnenden Teig gehoben, die Temperatur soll 35° betragen. Bei dieser Anordnung bleibt der Gewichtstein an der Stelle der grössten Ausdehnung stehen, das Maximalexpansionsvolumen kann direkt am Cylinder abgelesen werden.

3. Backversuch: Beim Backversuch werden 7,5 *g* Hefe in derselben Weise wie im vorhergehenden Versuch mit der dem Wasserbindungsvermögen entsprechenden Wassermenge (für 150 *g* Mehl) bei 48° aufgeschlemmt und dann mit 150 *g* gesiebten Mehles und 4,5 *g* Kochsalz versetzt. Mit einem Pistill wird darauf 8 Minuten lang durchgeknetet. $^1/_3$ der Teigmenge gibt man zur Bestimmung der Maximalexpansion in einen Messcylinder und lässt bei 35° gären. Die restlichen Zweidrittel des Teiges werden zu einer Kugel geformt und in einer eingefetteten Backform in die Gärkammer des Fornetschen Apparates gebracht, wo die Gärung gleichfalls bei 35° vor sich gehen soll. Sobald das im Cylinder befindliche Drittel die vorher bestimmte Maximalexpansion erreicht hat, wird die Masse innerhalb 20 Minuten bei 250° ausgebacken. 2 Stunden nach beendetem Backprozess bestimmt man Gewicht und Volumen des Gebäckes und berechnet daraus den Lockerungsgrad. In einer weiteren Arbeit teilt Ch. Schweizer[1]) vergleichende Laboratoriums- und Grossbackversuche mit, die an 30 Mehlen angestellt wurden, um die Brauchbarkeit der oben beschriebenen Backfähigkeitsprüfung zu dokumentieren. Es zeigte sich dabei, dass die Ergebnisse der Grossbackversuche, die mit 50 *kg* Mehl vorgenommen wurden, gut mit den Laboratoriumsprüfungen, die nur mit 100 *g* Mehl ausgeführt wurden, übereinstimmten. Für die Beurteilung der im Laboratorium erhaltenen Gebäcke wurde Gewicht, Volumen, Lockerungsgrad und Porenbildung zugrunde gelegt.

W. Plahl[2]) empfiehlt, für die Beurteilung der Mehle nach ihrem Sandgehalt die Kauprobe heranzuziehen. Schon 0,1—0,2% Sand bewirken ein deutliches Knirschen zwischen den Zähnen. Der Kauprobe haften jedoch alle Mängel der subjektiven Probe an. In einer weiteren Arbeit weist W. Plahl[3]) darauf hin, dass die Chloroformprobe

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **18**, 136 (1927). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 294 (1928). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 295 (1928).

u. a für die Beurteilung der Qualität der Stärkesorten herangezogen werden kann. Eine abweichende Farbe der Mehle soll in der Chloroformaufschlämmung deutlicher als beim ursprünglichen Mehl hervortreten. Die mitgeteilten Versuche sind lediglich als Vorversuche zu werten.

Zur Bestimmung der Stärke in Kindermehl empfiehlt Th. v. Fellenberg[1]) folgendes von früheren Methoden abweichendes Verfahren: 0,25 *g* einer guten Durchschnittsprobe des Kindermehles werden in einem 35 *ccm* fassenden Reagensrohr zur Entfettung mit 10 *ccm* Äther versetzt und nach dem Absetzen oder Abzentrifugieren von der Ätherlösung getrennt. Zur Entfernung von Zucker, Dextrin und Eiweiss gibt man zu dem Rückstand 20 *ccm* Wasser und 2 *ccm* 0,05 n-Jodlösung. Nach dem Durchschütteln wird wieder zentrifugiert, die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand nochmals mit 20 *ccm* Wasser und 1 *ccm* Jodlösung behandelt. Sodann löst man die Stärke aus dem Rückstand heraus mittels 10 *ccm* gesättigter Chlorcalciumlösung (geschmolzenes Chlorcalcium und Wasser zu gleichen Teilen), indem man 2—3 Minuten aufkocht. Nunmehr verdünnt man mit 15 *ccm* Wasser, zentrifugiert und giesst die die Stärke enthaltende Lösung durch ein Wattefilter in einen 100 *ccm*-Kolben. Der Rückstand wird noch zweimal mit 5 *ccm* Chlorcalciumlösung und 15 *ccm* Wasser in derselben Weise behandelt. Wird der Rückstand durch Jodlösung gebläut, so wird eine weitere Behandlung mit Chlorcalciumlösung angeschlossen. Die Lösungen werden vereinigt und auf 100 *ccm* aufgefüllt. 20 *ccm* dieser Lösung werden in einem 35 *ccm*-Reagensrohr mit Jodlösung (etwa 2 *ccm* 0,05 n-Jodlösung) im Überschuss versetzt. Die Jodstärke scheidet sich dabei in Flocken ab, die darüberstehende Flüssigkeit soll deutlich gelb gefärbt sein. Nunmehr wird 3—5 Minuten zentrifugiert, die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand zweimal mit 5—10 *ccm* 60%igem Alkohol unter anschliessendem Zentrifugieren ausgewaschen. Aus dem Rückstand entfernt man den Alkohol und zersetzt gleichzeitig die Jodstärke, indem man erst mit 2 *ccm* und dann nochmals mit 1 *ccm* Wasser aufkocht. Der Alkohol muss restlos entfernt werden, da er andernfalls bei der folgenden Bestimmung stört. Zu der erhaltenen, konzentrierten Stärkelösung setzt man 10 *ccm* 0,15 n-Kaliumbichromatlösung und lässt dann die Mischung in 20 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure einfliessen. Zeigt das Gemisch einen rein grünen Ton, so fügt man noch 1—2 *ccm* Bichromatlösung und Schwefelsäure zu. Nach 15 Minuten ist die Oxydation der Stärke beendet. Man verdünnt dann auf etwa 350 *ccm*, setzt 0,1 *g* Kaliumjodid zu und titriert das ausgeschiedene Jod mittels 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. Ein blinder Versuch zeigt den Bichromatverbrauch der Schwefelsäure an. 1 *ccm* n-Lösung entspricht 6,75 *mg* Stärke. Kontrollversuche zeigten, dass 98—99% der Stärke wiedergefunden wurden. R. Strohecker.

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **19**, 51 (1928), sowie Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 473 (1928).

Milch. Mit der Beurteilung der Milch beschäftigt sich J. Gerum[1]). Er weist vor allem auf die Bedeutung hin, die der Bestimmung des Gefrierpunktes zukommt. U. a. kann die Gefrierpunktsbestimmung auch zur Ermittelung kranker Milch dienen, nämlich dann, wenn bei abnormer Zusammensetzung ein normaler oder erniedrigter Gefrierpunkt vorliegt. Zusammenfassend macht der Verfasser darauf aufmerksam, dass nur das Gesamtbild der Analyse und nicht einzelne Daten maßgebend für die Beurteilung der Milch sind. Neben den üblichen Bestimmungen empfiehlt J. Gerum die Ausführung der Refraktion, der Kryoskopie, der Katalasebestimmung, der Leukocytenprobe und der Leitfähigkeit. In einem Nachtrag erwähnt der Verfasser einen Fall, bei dem infolge von Verabreichung von aloehaltigen Arzneimitteln an eine Kuh der Fettgehalt der Milch von 4,4% auf 3,7% sank. Mit der Kryoskopie, der Kryolaczahl[2]) und der Chlorzuckerzahl[3]) befassen sich J. Fiehe und W. Kordatzki[4]). An der Milch einer Reihe von Kühen, die zum Zwecke der Serumgewinnung geimpft worden waren, wurden Nachprüfungen vorgenommen. Die Gefrierpunktserniedrigung schwankte bei diesen anormalen Milchproben zwischen 0,537 und 0,576, sie lag im Mittel bei 0,552, war also durchaus als normal zu bezeichnen. Die Kryolaczahlen schwankten zwischen 393 und 435, im Mittel lagen sie bei 413. Die Chlorzuckerzahlen betrugen 1,63 bis 6,63. Die Milchproben, die hohe Chlorzuckerzahlen aufwiesen, enthielten keine Mastitisstreptokokken. Mit Hilfe von Gefrierpunkt- und Kryolaczahl konnten 5%ige Wässerungen von Handelsmilch mit genügender Genauigkeit nachgewiesen werden.

Gewisse Schwierigkeiten bieten Sauermilchpulver bei der Wasserbestimmung nach der Methode von C. Mai und E. Rheinberger[5]), da die enthaltene Milchsäure teilweise mit überdestilliert und dadurch Wasser vortäuscht. Th. v. Fellenberg und Paula Honegger[6]) haben die Verhältnisse näher studiert. Sie schalten die durch Milchsäure bedingten Fehler dadurch aus, dass sie im Destillat durch Titration Milchsäure und vorhandenes Lacton bestimmen und dann den Wassergehalt aus folgender Gleichung ausrechnen:

$$W = (V - V') - {}^{18}/_{90}\,[A - (B + C)],$$

in der V = Volumen der wässrigen Schicht des Destillats, V' = Summe von Milchsäure und Lacton im Destillat, ausgedrückt in *ccm*, A = *g* Milchsäure vor der Destillation, B = *g* Milchsäure im Destillationsrückstand, C = *g* Milchsäure im Destillat. Die Bestimmung von Milchsäure und Lacton wird so ausgeführt, dass zunächst die Milchsäure titriert wird, alsdann wird das Lacton durch einen Überschuss von Lauge 15 Minuten lang verseift und der Laugenüberschuss zurücktitriert.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 274 (1928). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 364 (1927). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 365 (1927). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 251 (1928) — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **52**, 60 (1913). — [6]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **19**, 53 (1928).

Eine neue Methode zur Fettbestimmung in Milch- und Sahnebonbons empfiehlt H. Barsch[1]). Das neue Verfahren beruht auf einer Vereinigung der Methoden von E. Gottlieb, bezw. B. Röse[2]) und J. Großfeld[3]): 25 *g* Substanz werden unter Erwärmen in 100 *ccm* heissem Wasser in einem 500 *ccm*-Stehkolben gelöst, mit 10 *ccm* 25 %igem Ammoniak, 50 *ccm* Alkohol (96 %) und 100 *ccm* Trichloräthylen versetzt. Das Gemisch wird am Rückflusskühler 20—30 Minuten gekocht und nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter gebracht (s. Abb. 15), an den sich, verbunden mit einem doppelt durchbohrten Korken, ein Filtrieraufsatz anschliesst. In diesen ist ein Kieselgurfilter eingesetzt. An den Filtrieraufsatz schliesst sich, auch durch einen Korkstopfen verbunden, eine Bürette. Nachdem sich die Trichloräthylenlösung abgesetzt hat, lässt man sie durch das Kieselgurfilter in die Bürette ab. Ein abgemessener Anteil (40 *ccm*) wird in einer gewogenen Glasschale verdampft; der Rückstand wird getrocknet. Bei 40 *ccm* verwendeter Trichloräthylenlösung ergibt die Gewichtszunahme den Fettgehalt in Prozenten. R. Strohecker.

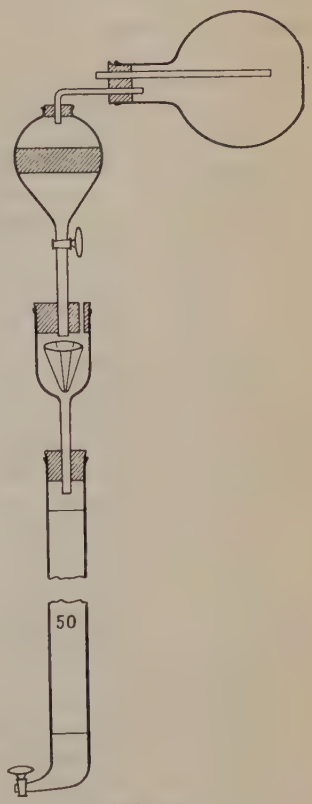


Abb. 15.

Kakao. Mit dem Tanningehalt von Kakao hat sich H. R. Jensen[4]) befasst. Er stellte fest, dass geröstete Kakaomasse 5,2 bis 6,5 %, fettfreier, trockener Kakao durchschnittlich 13,8 % davon enthielt. Auffallend war, dass die milder schmeckenden Sorten nicht weniger Tannin als die strenger schmeckenden enthielten. Die Bestimmung des Kakaotannins wurde in der Weise vorgenommen, dass 25 *g* der nicht aufgeschlossenen Kakaomasse mit 460 *ccm* Wasser und 37 *ccm* 0,1 n-Natronlauge $^1/_2$ Stunde auf 60—90° erhitzt wurden. 50 *ccm* des Filtrates, entsprechend 2,5 *g*, wurden dann mit 150 *ccm* einer gesättigten Lösung von Cinchoninsulfat versetzt; der entstandene Niederschlag wurde nach 18 Stunden abfiltriert, das verwendete Papierfilter an der Luft oder im Exsiccator und dann im Trockenschrank bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Auch W. B. Adam[5]) hat

[1]) Chem. Ztg. **52**, 659 (1928). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **30**, 726 (1891); **32**, 252 (1893). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 136 (1927). — [4]) Analyst **53**, 365 (1928). — [5]) Analyst **53**, 369 (1928).

den Tanningehalt von Kakao bestimmt. Fermentierte Kakaobohnen enthielten durchschnittlich 1,90%. Der Tanningehalt wird durch die Fermentation etwas herabgemindert. Die Tanninbestimmung wurde, abweichend von H. R. Jensen, so vorgenommen, dass die Kakaomasse zunächst in einem Mörser zerrieben wurde. 150 *g* davon wurden dann im Soxhletapparat mit Petroläther extrahiert: hierauf wurde das Material nochmals zerkleinert, mit reinem Seesand vermischt und nochmals mit Petroläther extrahiert; dann wurde nochmals zerrieben und 5 Tage lang mit Chloroform extrahiert, um alles Fett und die Xanthinbasen restlos zu entfernen. Nunmehr wird ein zweiter, die Farbe des Kakaos bedingender, dem Tannin ähnlicher Bestandteil der Kakaobohnen, das Catechin, durch Äther herausgelöst. Der Rückstand wird mit 60° warmem Wasser geschüttelt, die Mischung filtriert und das Filtrat mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Cinchoninsulfat versetzt. Der Niederschlag wird durch einen Goochtiegel abfiltriert, mit einer verdünnten Cinchoninsulfatlösung gewaschen, der Tiegel wird bis zum konstanten Gewicht getrocknet und dann gewogen. Die Menge des Catechins der Kakaobohnen wurde colorimetrisch ermittelt, indem zunächst die nach obiger Vorschrift erhaltene Ätherlösung bei niederer Temperatur verdunstet und der Rückstand in warmem Wasser gelöst wurde. Zu 1 *ccm* dieser Lösung wurden in einem Colorimetergefäss 85 *ccm* Wasser, 8 *ccm* 10%ige Ammonacetatlösung und 2 *ccm* des von C. A. Mitchell[1]) empfohlenen Ferrotartratreagenses zugesetzt; das Ganze wurde auf 100 *ccm* aufgefüllt. Diese Lösung wurde dann mit entsprechend aus reinem Catechin hergestellten Standardlösungen verglichen. Das Kakaocatechin wird durch den Fermentationsprozess mehr oder minder stark zerstört. Der Schmelzpunkt des Kakaocatechins liegt bei 229°. R. Strohecker.

Mit der Einwirkung von Blausäure auf Obst und Gemüse und mit ihrer quantitativen Bestimmung hat sich K. Amberger[2]) befasst. Er fand bei verschiedenen Versuchen, dass Obst und Gemüse infolge der Blausäuredurchgasung teigig geworden waren. Auch wurden Verfärbungen und ein deutliches Abwelken festgestellt. K. Amberger hält nach seinen Versuchen die Bestimmung der Blausäure durch Destillation im Kohlensäurestrom nach dem Ansäuern mit Weinsäure und Titration des Destillates nach Liebig für fehlerhaft. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Blausäure in durchgastem Obst und Gemüse in einer Form vorliegt, die nicht durch Weinsäure in der üblichen Weise zersetzt wird. Es wurden deshalb die Objekte mit Wasser ausgezogen; hierauf wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak, Ferriferrosulfat und dann mit Salzsäure versetzt. Aus der Stärke der Berlinerblaureaktion wurde auf die Blausäuremenge geschlossen.

R. Strohecker.

Über die Bestimmung von Cyanwasserstoffsäure in Limabohnen unter besonderer Berücksichtigung der für die Glycosidspaltung

[1]) Analyst **48**, 2 (1923). Das Reagens ist eine Lösung von 0,1 *g* Ferrosulfat und 0,5 *g* Seignettesalz in 100 *ccm* Wasser. — [2]) Pharm. Zentralhalle **69**, 481 (1928).

günstigsten Wasserstoff-Ionenkonzentration berichtet S. K. Hagen[1]). Die Versuche zeigen, dass die Glycosidspaltung am günstigsten etwa bei p_H-Stufe 6,0 vor sich geht. Bei dieser Stufe ist die Spaltung bei schwach blausäurehaltigen Bohnen nach 3 Stunden beendet. Zur Bestimmung der Blausäure in Bohnen wird folgendes Verfahren empfohlen: 50 *g* feingemahlene Bohnen werden 3 Stunden lang in einem geschlossenen Kolben mit einer nach S. P. L. Sörensen[2]) bereiteten Pufferlösung von etwa Stufe 6 (244 *ccm* Citratlösung + 156 *ccm* 0,1 n-Natronlauge) behandelt, wobei man gleich zu Anfang zur Vermeidung von Klumpenbildung kräftig schüttelt. Dann werden 50 *ccm* 30%ige Weinsäurelösung zugesetzt; der Kolben wird in kochendes Wasser gestellt und gleichzeitig ein kräftiger Wasserdampfstrom durchgeleitet. Bei der Destillation werden 50 *ccm* Wasser, die man mit 1—2 *ccm* 2 n-Natronlauge alkalisch gemacht hat, vorgelegt. Das Abflussrohr des Kühlers muss in die Lösung eintauchen. Nachdem 250 *ccm* überdestilliert sind, setzt man 1 *g* Kaliumjodid zu und titriert mit einer 0,05 n-Silbernitratlösung, indem das Destillat stets in 2 gleiche Teile in gleichen Kolben geteilt ist, so dass die eine Hälfte zum Vergleich gebraucht wird. 1 *ccm* 0,05 n-Silbernitratlösung = 2,70 *mg* Blausäure.

R. Strohecker.

Zur Bestimmung der Oxydierbarkeit des Trinkwassers empfiehlt P. Huber[3]) in jedem Falle die Ausführung eines blinden Versuches mit Hilfe von 100 *ccm* destilliertem Wasser unter Einhaltung derselben Bedingungen wie bei dem Hauptversuch. Die Oxydierbarkeit, ausgedrückt als Permanganatverbrauch, berechnet sich dann nach der Gleichung:

$$x = [(T + a) - b] \frac{3{,}16 \times 10}{T}$$

T = Anzahl *ccm* etwa 0,01 n-Permanganatlösung, die 10 *ccm* 0,01 n-Oxalsäure entsprechen, a = den zur Oxydation der organischen Substanz verbrauchten *ccm* Permanganatlösung, b = Verbrauch an Permanganatlösung im blinden Versuch. Ferner macht P. Huber[4]) darauf aufmerksam, dass bei Anwesenheit von viel Gips und Magnesiumsulfat die Bestimmung des Trockenrückstandes des betreffenden Wassers bei 103° bis 105° sehr unsichere Werte liefert. Deshalb empfiehlt er das Trocknen bei 180°, da bei dieser Temperatur Gips wasserfrei ist und Magnesiumsulfat nur noch 1 Molekül Wasser enthält. Auch ist bei dieser Temperatur das Magnesiumcarbonat nicht weiter gespalten als beim einfachen Abdampfen. Trotzdem kann auch der bei 180° erhaltene Trockenrückstand bei den in Frage stehenden Wässern nicht als genaue Summe der einzelnen Bestandteile angesehen werden. R. Strohecker.

Vitamine. Eine Zusammenstellung der Methoden zum chemischen Nachweis der Vitamine gibt Cl. Zäch[5]). In Frage kommen für den Nachweis des antiskorbutischen Vitamins C die

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 284 (1928). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **56**, 27 (1917). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **19**, 153 (1928). — [4]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **19**, 156 (1928). — [5]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **19**, 61 (1928).

Besszonoff-Reaktion, über die schon früher[1]) berichtet wurde, für den Nachweis des A-Vitamins eine Antimontrichloridreaktion, bei der man 0,2 *ccm* einer 20%igen Lösung des zu untersuchenden Öles in Chloroform mit 2 *ccm* einer Antimontrichloridlösung (30 *g* Antimontrichlorid in Chloroform gelöst und aufgefüllt zu 100 *ccm*) versetzt. Blaue bis grüne Färbungen sollen Vitamin A andeuten. Beide Reaktionen sind nach den Erfahrungen des Verfassers als unzuverlässig anzusehen. Auch die Ermittelung der flüchtigen Stoffe der Lebensmittel nach J. König und W. Schreiber[2]) kann nicht ohne weiteres als Bestimmungsmethode für den Vitamingehalt herangezogen werden. Als maßgebend ist bisher nur der Tierversuch anzusprechen.

R. Strohecker.

Zum Nachweis von Methylalkohol in Spirituosen und Tinkturen hat R. Vivario[3]) jetzt sein früher veröffentlichtes Verfahren[4]), welches auf der Überführung des Methylalkohols und seiner Derivate mittels Hydroxylaminchlorhydrats und Kaliumhydroxyds in Kaliumcyanid und Nachweis des letzteren durch die Berlinerblaureaktion beruht, jetzt dahin abgeändert und verbessert, dass er zuerst den Methylalkohol zu Formaldehyd oxydiert und letzteren sodann in Formaldoxim (H_2CNOH) überführt, welches in Wasser und Blausäure zerfällt. Als bestes Oxydationsmittel hat sich dabei Kaliumdichromat und Schwefelsäure von 10 Vol% erwiesen, mit welchen bedeutend mehr Methylalkohol oxydiert wird als nach den sonst üblichen Verfahren, wie Vivario an Versuchen mit reinem Methylalkohol feststellen konnte. Zur Oxydation soll das Verhältnis so gewählt werden, dass auf 1 *ccm* Methylalkohol 1 *g* pulverisiertes Kaliumdichromat und 10 *ccm* Schwefelsäure von 10 Volum% angewendet werden, worauf dann einige Minuten Erhitzen genügen. Zur Ausführung der Probe sollen womöglich mehr als 0,5 *ccm* Methylalkohol verwendet und die oben angegebenen Mengenverhältnisse eingehalten werden. Dabei ist darauf zu achten, dass, wenn der Alkohol Furfurol enthält, er von diesem durch Behandlung mit m-Phenylendiamin oder Anilinphosphat befreit werden muss. Von 50 *ccm* des zu untersuchenden Alkohols oder Spiritus werden 20 *ccm* abdestilliert; das Destillat wird in einem 500 *ccm*-Kolben mit 20 *g* pulverisiertem Kaliumdichromat und 200 *ccm* Schwefelsäure von 10 Volum% versetzt und der Kolben mit einem Liebigschen Kühler verbunden, worauf, nachdem alles in Lösung gegangen ist, destilliert wird. Die ersten 40 *ccm* Destillat werden verworfen, dann werden 120 *ccm* in einem 300 *ccm* fassenden Kolben aufgefangen und nach Zusatz von 1 *g* Hydroxylaminchlorhydrat mit Lauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. Danach werden noch 5 *g* Natriumcarbonat zugegeben, der Kolben wird mit einem Rückflusskühler verbunden und die Flüssigkeit $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Nach

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 381 (1929). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **53**, 1 (1927) — [3]) Ann. falsific. **21**, 22 (1928). — [4]) Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **10**, 145 (1914); durch Chem. Zentrbl. **86**, I, 574 (1915).

dem Erkalten wird der Kolben wieder mit einem Liebigschen Kühler verbunden und der Inhalt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; 30—40 *ccm* werden in eine Vorlage, die mit einigen *ccm* Lauge beschickt ist, abdestilliert. Im Destillat wird die Blausäure mit der Berlinerblaureaktion nachgewiesen.

Vivario hat die Methode bei der Prüfung von Genèvre, Rum, Kognak sowie von Opium-, Brechnuss- und Jodtinktur angewandt, wobei die Jodtinktur vor der Destillation mit Thiosulfat entfärbt wird. Das Verfahren bietet die Gewähr für einen sicheren und schnellen Nachweis, bei dem Äthylalkohol, Acetaldehyd, Aceton, Acetal und Amylalkohol nicht störend wirken können. W. Dehio.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Über neue Methoden zur Bestimmung von Jod in Glandulae Thyreoideae und organischen Substanzen. Mit der immer mehr steigenden therapeutischen Anwendung der Schilddrüsenpräparate und ihrer Aufnahme in verschiedene Arzneibücher gewann auch die Wertbestimmung des organisch gebundenen Jods erhöhtes Interesse. E. Schulek und A. Stasiak[1]) empfehlen nach einer kritischen Würdigung der von den neuesten Arzneibüchern angegebenen Bestimmungsmethoden folgenden Weg, der den Vorzug besitzen soll, die Zerstörung der organischen Substanz, die infolge der relativ grossen Einwagen sonst Stunden in Anspruch nimmt, in 10 Minuten erreichen zu können.

0,1 *g* Schilddrüsenpulver wird in einen Nickeltiegel von 50 *ccm* Inhalt eingewogen und mit 2,5 *g* gepulvertem Kaliumhydroxyd sorgfältig bedeckt. Der Tiegel wird über kleiner Flamme unter vorsichtigem Umschwenken erhitzt, bis der Inhalt zu einer Flüssigkeit schmilzt. Mit dem Fortschreiten der Zerstörung wird der Tiegel der Flamme immer mehr genähert, schliesslich in die Flamme gehalten, wobei jedoch allzustarkes Schäumen zu vermeiden ist. Das Ende der Zerstörung ist daran zu erkennen, dass das geschmolzene Kaliumhydroxyd vollkommen durchsichtig ist und die Schmelze auch in der Flamme nicht mehr schäumt. Das ganze Verfahren nimmt etwa 10 Minuten in Anspruch. Zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, da dabei Jodverluste entstehen können. Nach dem Erhitzen wird der Tiegel durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt, der Inhalt in wenig Wasser, eventuell unter leichtem Erwärmen, gelöst, durch einen feuchten Wattebausch in einen 200 *ccm* Kochkolben filtriert und mit so viel destilliertem Wasser nachgewaschen, dass das Volumen des Filtrats etwa 80 *ccm* beträgt. Die Flüssigkeit wird mit 20%iger Schwefelsäure neutralisiert (Methylorange als Indikator), zur neutralisierten Flüssigkeit wird 1 *ccm* n-Salzsäure und so viel frisch bereitetes Chlorwasser zugegeben, dass die Flüssigkeit krystallklar und durchsichtig wird. Dazu genügen 1—2 *ccm* Chlorwasser. Der Chlorüberschuss wird über freier Flamme ausgekocht,

[1]) Pharm. Zentralhalle **69**, 113 (1928).

wobei das gleichmäßige Kochen durch Eintragen von wenig gekörntem Bimssteinpulver in die Flüssigkeit gesichert wird. 15 Minuten langes starkes Kochen genügt zur Entfernung des Chlors. Nach dem Auskochen wird der Kolben abgekühlt. Die Flüssigkeit muss, mit einem Tropfen verdünnter Methylorangelösung (1 : 10 000) versetzt, blass rosafarben bleiben. Im entgegengesetzten Falle muss das Auskochen wiederholt werden. Nun wird die Flüssigkeit mit 5 *ccm* 20%iger Phosphorsäure und dann mit 0,1 *g* Kaliumjodid versetzt und das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung titriert. Indikator 1%ige Stärkelösung. 1 *ccm* 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,2115 *mg* Jod.

Die Präparate dürfen keine wasserlöslichen Jodverbindungen enthalten. Die Prüfung darauf wird folgendermaßen ausgeführt. 1 *g* Schilddrüsenpulver wird mit 5 *ccm* Wasser geschüttelt und sofort auf ein kleines Faltenfilter gegossen. Zum Filtrat gibt man 1 *ccm* 10%iger Schwefelsäure, 2—3 Tropfen einer 1‰igen Natriumnitritlösung und 0,5 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff. Nach dem Umschütteln darf der Tetrachlorkohlenstoff höchstens eine blassrosa Färbung annehmen, welche aber nach Zusatz von 1 Tropfen 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung verschwindet.

Bei der Bestimmung des Jodgehaltes in den Schilddrüsen nach der Methode des D. A. B. 6 entsteht Nitrit, dessen Entfernung Schwierigkeiten bereitet. K. Winterfeld und H. Roederer[1]) schlagen deshalb folgenden Arbeitsgang vor:

0,5 *g* getrocknete Schilddrüsen werden in einem Porzellantiegel mit 1,5 *g* Boraxpulver und 1 *g* einer Mischung von gleichen Teilen Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat verrührt. Man erhitzt zunächst einige Minuten schwach und dann stärker. Die weisslichgraue Schmelze löst man nach dem Erkalten unter gelindem Erwärmen in Wasser. Um die Löslichkeit zu beschleunigen, säuert man mit etwa 7 *ccm* verdünnter Schwefelsäure an. Die sauere Lösung wird in einen Jodzahlkolben filtriert, mit 3 *ccm* gesättigtem Bromwasser versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach 10 Minuten werden 2—3 Tropfen verflüssigtes Phenol zugefügt. In die abermals gut durchgeschüttelte, farblose, klare Lösung werden nach wenigen Minuten etwa 0,1 *g* Kaliumjodid und dann 5 *ccm* 25%ige Phosphorsäure gegeben. Das ausgeschiedene Jod wird mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung = 0,002115 *g* Jod.

In gleicher Weise wird die Prüfung auf unerlaubte Jodzusätze ausgeführt. Die nach der Vorschrift des D. A. B. 6 erhaltenen Auszüge werden nacheinander unter anfangs gelindem Erwärmen bis auf 0,5 *ccm* eingedampft und mit 1 *g* Borax und 0,5 *g* der Mischung aus gleichen Teilen Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat versetzt; das Gemisch wird auf dem Wasserbad bis zur Trockene erwärmt. Darauf wird zuerst gelinde

[1]) Apoth.-Ztg. **43**, 132 (1928).

und nachher stärker bis zum Schmelzen erhitzt. Die filtrierte und angesäuerte Lösung wird dann wie oben mit 3 *ccm* Bromwasser versetzt und weiter behandelt. Zur Entfärbung müssen 0,05 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung genügen.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Jod (Halogen) in organischer Substanz führt J. Schwaibold[1]) wie folgt aus:

Die organische Substanz wird in trockenem Zustand in einem geeigneten Apparat in reinem Sauerstoff verbrannt und etwa entweichendes Jod aufgefangen. Den Verbrennungsraum bildet eine Röhre von etwa 90 cm Länge und zwischen 20 und 30 *mm* Durchmesser, deren eines Ende auf etwa 3 *mm* Durchmesser ausgezogen ist. Das Glas muss sehr schwer schmelzbar sein. In diese Röhre wird ein Porzellan- oder Nickelschiffchen eingebracht, welches die zu untersuchende Substanz enthält. Diese muss trocken sein. Flüssigkeiten müssen erst eingetrocknet werden, am besten im Verbrennungsschiffchen selbst. Alkalische Flüssigkeiten können ohne weiteres eingetrocknet werden, saure müssen erst mit reinster Kalilauge neutralisiert und schwach alkalisch gemacht werden. Zwischen dem Schiffchen und dem ausgezogenen Ende der Röhre befindet sich ein Platinkontakt. An dieses Röhrenende schliessen sich zwei gut wirksame Waschflaschen, am besten solche nach Greiner-Friedrichs, Glas an Glas. Diese werden mit einer sehr verdünnten Lösung von jodfreiem K_2CO_3 beschickt. Die Konzentration richtet sich nach der zu untersuchenden Substanz. Im allgemeinen genügen 20, bezw. 10 Tropfen einer gesättigten K_2CO_3-Lösung in der ersten, bezw. zweiten der Absorptionsflaschen. Bei Beginn der Verbrennung wird die Röhre mit reinem Sauerstoff gefüllt, der Platinkontakt nach dem Anwärmen des Glases auf Rotglut gebracht und die Substanz auf der dem Kontakt zugekehrten Seite langsam erhitzt. Je nach Art der Substanz erfolgt eine spontane Zündung und ein langsames Abbrennen, worauf die noch nicht verbrannten Reste durch Erhitzen völlig oxydiert werden, oder aber die Substanz entzündet sich nicht; dann wird sie durch fortschreitendes Erhitzen allmählich verbrannt. Die Verbrennung und der Gasstrom müssen so geleitet werden, dass weder Dämpfe noch Rauch am Ende der Röhre sichtbar werden. Es können auf diese Weise mehrere *g* Trockensubstanz verbrannt werden. Nach beendeter Verbrennung werden die Waschflaschen quantitativ entleert und die Röhre ausgewaschen. Die alkalische Flüssigkeit wird eingedampft, wobei darin zu Beginn auch das Schiffchen ausgekocht wird. Ist das Wasser zum grösseren Teile verdampft, so wird filtriert. Die Untersuchung der erhaltenen Lösung, die klar und farblos sein muss, gestaltet sich verschieden, je nach der Menge des zu erwartenden Jods. Sind grössere Mengen vorhanden, so wird einfach ein aliquoter Teil der Lösung nach L. W. Winkler[2]) titriert. Liegen sehr geringe Mengen vor, so muss die gesamte Lösung eingedampft werden. Aus

[1]) Chem. Ztg. **53**, 22 (1929). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **29**, 342 (1916).

dem noch feuchten Rückstand wird dann das Jod nach Th. v. Fellenberg[1]) mit Alkohol extrahiert und nach Abdestillieren des Alkohols ebenfalls nach Winkler bestimmt.

Eine Schnellbestimmung von organisch gebundenem Jod wird von G. Pfeiffer[2]) beschrieben: Zur Verbrennung der Organe dient der oxydative Säureaufschluss mittels konzentrierter Schwefelsäure und 30%igem Perhydrol mit sehr gutem Erfolg. Die Verbrennung geht bei verhältnismäßig niederen Temperaturen vor sich. Ein Zurückbleiben von Jod ist deshalb ausgeschlossen, weil gleichzeitig auftretende geringe SO_2-Mengen die Reduktion zu HJ bewirken. Die Apparatur und Methodik der Analyse ist in der Originalarbeit[1]) genau beschrieben, die Dauer der Bestimmung beträgt zirka 40 Minuten, wobei bis zu 100 *g* Organsubstanz aufgeschlossen werden können. Die bei der Verbrennung entstehenden flüchtigen Jodverbindungen werden in 3%ige jodfreie Natronlauge geleitet, das Jod wird nach Zugabe von nitrithaltiger Säure mit Chloroform in bekannter Weise ausgeschüttelt und colorimetrisch bestimmt. E. Schubert.

Eine schnelle Bestimmung des Hexamethylentetramins lässt sich nach Angabe von E. Olivari-Mandalà und G. Riccardi[3]) auf folgende Weise ausführen: 0,5 *g* Hexamethylentetramin werden mit 40 *ccm* n-Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang bis zum Verschwinden des Geruches von Formaldehyd gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und die freie Schwefelsäure mit n-Natronlauge und Methylorange als Indikator titriert. Die Einwirkung der Schwefelsäure erfolgt nach folgender Gleichung:

$$(CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O + 2\,H_2SO_4 = 6\,CH_2O + 2\,(NH_4)_2SO_4.$$

Infolgedessen lässt sich der Prozentgehalt nach der Gleichung berechnen: $\frac{ccm\ n\text{-}NaOH \cdot 35}{s \cdot 100}$, wobei s die angewendete Menge Hexamethylentetramin ist.

Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen zersetzt man wie oben und titriert, gibt Formalin im Überschuss hinzu und titriert weiter mit n-Natronlauge. Die Differenz zwischen der 1. und 2. Titration ergibt den Verbrauch für NH_4-Salz. 1 *ccm* n-Natronlauge = 0,066 *g* $(NH_4)_2SO_4$.

E. Schubert.

[1]) Biochem. Ztschrft. **152**, 116 (1924); vergl. diese Ztschrft. **65**, 326 (1924/25). — [2]) Biochem. Ztschrft. **195**, 128 (1928). — [3]) Annali Chim. appl. **17**, 487 (1927); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 947 (1928).

Methon als Aldehydreagens.

Von

D. Vorländer,

bearbeitet mit Curt Jhle, Hans Volkholz, M. P. Neumann, G. von Brasche und Walter Zeh.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.

[Eingegangen am 9. Januar 1929.]

Das Methon $C_8H_{12}O_2$ (5,5-Dimethylhydroresorcin[1]) bietet vor den vielen anderen Carbonylreagenzien den Vorteil, dass es in wässrig-alkoholischer Lösung (bis etwa 100°) überhaupt nicht mit Ketonen reagiert. Die Aldehyd-Kondensprodukte haben im Gegensatz zu den Verbindungen aus Resorcin, Phloroglucin, Barbitursäure[2]) und ähnlichen ein sehr gutes Krystallisationsvermögen, bestimmten Schmelzpunkt und andere charakteristische Kennzeichen (verschiedene Acidität, Fähigkeit zur Anhydridbildung). Von den Aldehyden reagieren am leichtesten die einfacheren, aktives echtes Carbonyl aufweisenden Aldehyde. Traubenzucker, Milchzucker, Arabinose und ähnliche werden überhaupt nicht angegriffen. Durch starke Mineralsäuren wird die Fällung der Aldehydverbindungen verzögert oder verhindert, weil diese durch Säuren — zum Teil schon durch kochendes Wasser — in Aldehyd und Methon zerfallen. In schwach saurer, neutraler und alkalischer Lösung ist das Methon anwendbar. Gegen kochende Alkalilauge ist es sehr beständig (Wirkung der beiden an einem C sitzenden Methyle), und die Umsetzung in sodaalkalischer, kalter oder warmer Lösung mit Formaldehyd oder mit Acetaldehyd erfolgt rascher, als die Zersetzung der Aldehyde durch die verdünnten Alkalien. Allerdings hat das Anwendungsgebiet seine Grenzen: Bei Gegenwart von Oxydationsmitteln besteht die Möglichkeit, dass Formaldehyd aus dem Methon selbst — aus

---

[1]) D. Vorländer, Habilit.-Schrift, Halle 1896; Ann. der Chem. **294**, 253 (1897); **304**, 17 (1899); **308**, 193 (1899); **309**, 370 (1899); Ber. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1801 (1897); **34**, 1650 (1901).

[2]) K. Fromherz, Ztschrft. f. physiol. Chem. **50**, 214 (1906). Die Formalverbindung entsteht in stark salzsaurer Lösung und verkohlt gegen 300°.

der Gruppe $CO.CH_2.CO$, bezw. $C(OH)=CH.CO$ — erzeugt wird. In oxydativen Lösungen oder Mischungen kann das Methon zum Nachweis von Formaldehyd[1]) nicht angewendet werden. Die Reaktion mit Methon ist ferner nicht so hochempfindlich, wie einige der bekannten Aldehydfarbreaktionen, bietet aber dafür bei positivem Ausfall die grössere Sicherheit. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt für Formaldehyd bei einer wässrigen Lösung, welche etwa $^1/_{20}$ *mg* Formaldehyd in 100 *ccm* enthält, für Acetaldehyd bei etwa $^2/_5$ *mg* in 100 *ccm* Lösung. Mikrochemisch sind die Fällungen verwertbar.

Die Einwirkung der Aldehyde auf Methon erfolgt ziemlich unabhängig von den zufälligen molekularen Mengenverhältnissen, entsprechend der Verbindung von: 1 Mol Aldehyd + 2 Mol Methon — 1 H_2O, und zwar unter Kohlenstoffbindung: es entstehen hydrierte Abkömmlinge des Diphenylmethans bei aliphatischen Aldehyden und des Triphenylmethans bei aromatischen Aldehyden:

$$CH_2O + 2\,C_8H_{12}O_2 - H_2O = CH_2(C_8H_{11}O_2)_2$$
$$C_6H_5.CHO + 2\,C_8H_{12}O_2 - H_2O = C_6H_5.CH(C_8H_{11}O_2)_2.$$

Der Beweis für die C-Bindung des Aldehyds[2]) ergibt sich aus dem Übergang des nicht methylierten Formal-bis-hydroresorcins[3]) mittels Ammoniaks in Acridin[4]). Die Kondensprodukte haben den Charakter von Enolsäuren, geben eine Eisenchloridfärbung und bleiben in alkalischen Flüssigkeiten gelöst. Beim Titrieren mit Alkalilauge und Phenolphthalein ist die Formalverbindung ausgesprochen einbasisch, die anderen Aldehydverbindungen sind je nach den äusseren Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) ein- bis zweibasisch.

Nimmt man die Methonreaktion nicht in alkoholisch-wässriger Lösung, sondern in warmer Eisessig-Lösung vor, so erhält man zuweilen statt der Enol-Säuren direkt deren Anhydride, welche dann die Zusammensetzung 1 Aldehyd + 2 Methon — 2 H_2O haben, nicht mehr sauer reagieren, demnach in Alkalien unlöslich sind und keine

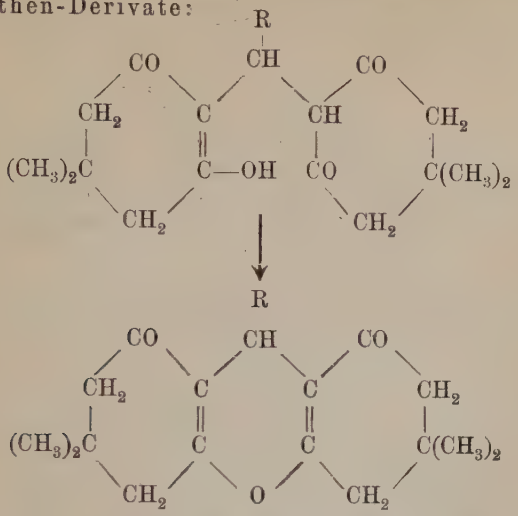
[1]) D. Vorländer Arch. f. wissenschaftl. Botanik **6**, 684 (1928); Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 46 (1929).

[2]) In Beilsteins Handbuch [Bd. VIII, S. 7 (1925)] ist die Glyoxylsäureverbindung irrtümlich mit O-Bindung formuliert.

[3]) G. Merling, Ann. der Chem. **278**, 30 (1894); D. Vorländer und F. Kalkow, Ann. der Chem. **309**, 356 (1899).

[4]) D. Vorländer, Ann. der Chem. **309**, 370 (1899).

Färbung mit Eisenchlorid geben. Wir formulieren diese Anhydride als Hydro-Xanthen-Derivate:

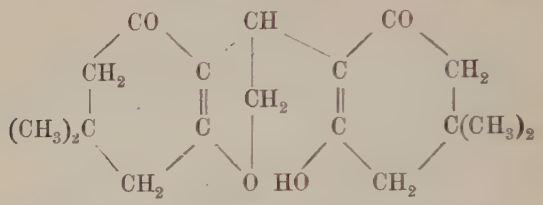


Auch diese Anhydride sind gut krystallisierende Verbindungen von bestimmtem Schmelzpunkt und oft sehr charakteristisch, weil die Neigung zur Anhydridbildung bei den Enol-Säuren verschieden ist (konz. H_2SO_4, Eisessig, Essigsäureanhydrid, absoluter Alkohol in der Kälte oder Wärme). Sehr beständig gegen Eisessig, ja selbst gegen kalte konz. H_2SO_4 ist nur die Formalverbindung; diese geht erst beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder konz. H_2SO_4 in Anhydrid über. Beim Kochen mit absolutem Alkohol und konz. H_2SO_4 bleibt die Formalverbindung zum Teil unverändert, während Acet-, Propion- und Benzaldehyd-Verbindungen die Anhydride liefern. Auch bei Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren entstehen aus Acet-, Propion-, Isovaleraldehyd u. a. in wässriger Lösung die Anhydride; aus aromatischen Aldehyden, auch aus Furfurol, bilden sich Mischungen von Enol und Anhydrid, die mit Sodalösung trennbar sind. Bei der Anwendung von heissem Eisessig als Lösungsmittel ist eine Abgrenzung der Aldehyde von Ketonen nicht mehr so glatt durchführbar, wie in alkoholisch-wässriger Lösung. In heisser Eisessiglösung treten einige Ketone mit Methon in Verbindung (Diacetyl, Isatin) und bei Temperaturen über 100° in Essigsäureanhydrid-Lösung kann man wohl auch Aceton[1]) selbst mit Methon kondensieren.

[1]) D. Vorländer und F. Kalkow, Ann. der Chem. **309**, 374 (1899).

Von Einzelheiten sind folgende hervorzuheben:

Monochloracetaldehyd (oder dessen Halbacetal) verliert bei der Verbindung mit Methon ausser Wasser noch 1 Mol HCl, vermutlich:

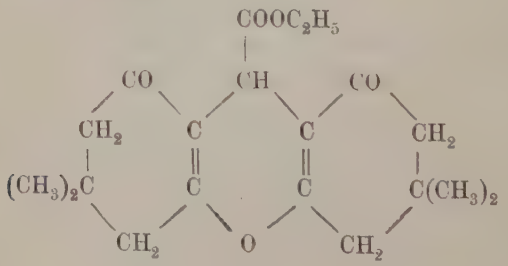


so dass hier dieselbe lactonartige Verbindung entsteht, wie aus Glykolaldehyd; verdünnte Mineralsäuren verhinderten die Fällung der Verbindung. o-Chlorbenzaldehyd kondensiert sich mit Methon ohne HCl-Abspaltung. Dagegen verhält sich Salicylaldehyd ähnlich wie Glykolaldehyd: zwischen dem o-Hydroxyl des Aldehyds und einem der Methon-Hydroxyle erfolgt Wasseraustritt. Aus Chloral und Methon konnte weder in der Kälte noch in der Wärme ein charakteristischer Körper dargestellt werden.

Glycerinaldehyd lässt sich in 0,01%iger Lösung mittels Methons noch gut nachweisen, aber von der Tetrose aufwärts geben die Aldosen in wässrig-alkoholischer Lösung keine Fällungen mehr.

Glyoxal und einige andere Dialdehyde oder Ketonaldehyde zeigen mit Methon nur geringe Neigung zur Niederschlagsbildung.

Während Brenztraubensäure keine Fällung gibt, lässt sich Glyoxylsäure in wässrig-alkoholischer Lösung leicht mit Methon ausfällen. Bei Versuchen zur Esterifizierung des Kondensproduktes mit absolutem Alkohol und konz. H_2SO_4 wird das Carboxyl äthyliert und das Enol in Anhydrid verwandelt:



Mit Chloroform und Alkalilauge bildet Methon eine auch mit konz. Ameisensäure entstehende Verbindung, vermutlich aus 1 Mol Ameisensäure und 3 Mol Methon[1]).

Darstellung des Methons.

Man gibt zu einer Lösung von 23 *g* Natrium in 400 *ccm* absolutem Alkohol 170 *g* Malonsäureäthylester, dann 100 *g* frisch destilliertes Mesityloxyd (Siedepunkt 126—131°) und kocht die Mischung 2 Stunden unter Rückfluss. Ohne von dem voluminösen Niederschlag zu filtrieren, setzt man dann 700 *g* 18%ige wässrige Kalilauge hinzu und erhitzt die Mischung weitere 6 Stunden unter Rückfluss im Wasserbad. Die Lösung wird nun in der Wärme mit verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1,055) bis zur sauren Reaktion auf Lackmus vermischt und mit absteigendem Kühler über freiem Feuer erhitzt, um den Alkohol möglichst abzudestillieren. Die dabei unter CO_2-Abspaltung abgeschiedenen Harzmengen werden nötigenfalls nach Zusatz von Tierkohle abfiltriert. Auch kann man die bräunliche, jetzt wieder alkalisch reagierende Flüssigkeit zur Abscheidung der Harze mit verdünnter Salzsäure neutralisieren und mit Kohle möglichst entfärben.

Die neutrale oder alkalische gelbe Lösung muss schliesslich erneut erhitzt, mit verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1,055) bis zur sauren Reaktion auf Methylorange übersättigt und einige Minuten aufgekocht werden, um das Methon in Freiheit zu setzen und auszufällen (Zerfall der Hydroresorcylsäure). Nach völligem Erkalten der sauren Flüssigkeit kann das rohe Methon abfiltriert, mit eiskaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser (Tierkohle) oder aus Acetonwasser umkrystallisiert werden. Nach wiederholtem Aufkochen und Abkühlen des schwach sauren Filtrats lässt sich noch ein Teil des Methons gewinnen; Ausbeute 120—135 *g* Methon, je nach der Reinheit des verwendeten Mesityloxyds. Die sauren Mutterlaugen von der Darstellung und vom Umkrystallisieren vermischt man mit Formaldehydlösung, um die letzten Reste Methon als Formaldimethon zu verwerten.

Eigenschaften des Methons.

Weisse oder wenig gelbliche, monokline Krystalle aus Acetonwasser; schwer löslich in Ligroin; Schmpt. 148—150° unter Rötung der der Luft ausgesetzten Teile der Substanz (Zersetzung). Die eigenartige

[1]) Friedr. Wilhelm Guthke, Dissertation, Halle 1923.

Rotfärbung beim Schmelzen des frisch hergestellten Methons beruht wahrscheinlich auf der Anwesenheit sehr geringer, noch unbekannter Beimengungen; nach einigen Monaten verlieren die Präparate die Fähigkeit zur Rötung beim Erhitzen. Abgesehen von dieser noch fraglichen Änderung ist das Methon in trockenem Zustande bei Zimmertemperatur unbegrenzt lange haltbar; ich besitze ein wohlerhaltenes Präparat, das 29 Jahre alt ist. Durch diese Haltbarkeit unterscheidet sich das Methon von seiner Stammsubstanz, dem nicht methylierten Hydroresorcin, das schon nach 14 Tagen anfängt, zu verharzen (sogar im geschlossenen Rohr), und auch vom Monomethylhydroresorcin [Hydroorcin][1]), welches sich gleichfalls beim Aufbewahren, wenn auch etwas langsamer als die Stammsubstanz, zersetzt; überdies sind deren Aldehydverbindungen zur Kennzeichnung von Aldehyden nicht hinreichend schwer löslich in kaltem Wasser. Dagegen ist das Phenylhydroresorcin[2]) sehr beständig, und es kann als Aldehydreagens in alkoholisch-wässriger Lösung wohl verwendet werden.

Eine eigenartige Zersetzung erlitt eine gesättigte wässrige Lösung des Methons nach halbjährigem Stehen bei Luftzutritt[3]). Sowohl im Lichte als auch im Dunkeln bildeten sich, an der Wandung der Glasflasche festhaftend, weisse Krystalle, deren Lichtbrechung der des Wassers nahe kam, denn sie waren unter Wasser unsichtbar: Schmpt. nach vorhergehendem Sintern gegen 200° unter Zersetzung und Bräunung: löslich in Alkalien; die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rötlich braun. Die im Lichte aufbewahrte Methonlösung hatte sich stark gelb gefärbt. Nach $^1/_2$ bis 1 Jahr war das Methon zu Dimethylglutarsäure oxydiert. Hierbei kann unter Umständen Formaldehyd gebildet und als Formaldimethon abgeschieden werden[4]). Etwas anders verhielten sich die Methonlösungen beim Aufbewahren unter Luftabschluss im Dunkeln. Auch hier bildeten sich an der Glaswand Krystalle: aus 50%igem Weingeist farblose Stäbchen: Schmpt. gegen 220°; löslich in Alkalien.

[1]) D. Vorländer und F. Kalkow, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1801 [1897].

[2]) D. Vorländer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **27**, 2053 (1894).

[3]) Über die Einwirkung von Ozon auf Methon, vergl. Paul Otto, Dissertation, Halle 1927.

[4]) D. Vorländer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58**, 2656 (1925); Arch. f. Botanik **6**, 684 (1928).

100 *ccm* einer gesättigten wässrigen Methonlösung enthalten bei 19° 0,401 *g*, bei 25° 0,416 *g*, bei 50° 1,185 *g*, bei 80° 3,020 *g* und bei 90° 3,837 *g* Methon[1]). Erhitzt man die heissgesättigte Lösung zum Sieden, so verflüchtigt sich ein kleiner Teil des Methons unzersetzt mit den Wasserdämpfen (50 *ccm* Destillat enthielten 0,016 *g* Methon). Die Fähigkeit, mit Aldehyden zu reagieren, geht verloren, sobald man das Methon esterifiziert (Methylester des Methons, mittels Dimethylsulfats und Alkalilauge dargestellt; Öl, erstarrt in der Kälte bei 0 bis 5°) oder anhydrisiert [Anhydrid des Methons, aus Methon in $CHCl_3$-Lösung mit P_2O_5; Schmpt. 99°[2])].

Aldehyd-Verbindungen.

Methylendimethon (Formaldimethon) $CH_2(C_8H_{11}O_2)_2$ fällt aus einer wässrigen 0,004%igen Formaldehydlösung mittels überschüssiger wässriger, in der Wärme gesättigter Methonlösung nach 10—20 Minuten aus. Selbst eine 0,00005%ige Formaldehydlösung zeigt nach 4- bis 6stündigem Stehen noch eine deutliche Trübung. Bei Anwendung alkalischer Aldehydlösungen, die ebenso, wenn nicht stärker wirksam sind, als neutrale oder schwach saure Lösungen, entsteht kein Niederschlag; das Formaldimethon muss mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure (bis zur Methylorangefärbung) gefällt werden. Zur Darstellung der Verbindung benutzt man eine alkoholische Lösung von Methon (20 *g* in 75 *ccm* Weingeist) und versetzt diese mit käuflicher, etwa 36%iger Formalinlösung (10 *ccm*). Nach 4—6stündigem Stehen fällt man die Formalverbindung mit kaltem Wasser aus. Aus Weingeist krystallisiert sie in weissen Nadeln. Schmpt. 189° (korr.). Unter dem Heizmikroskop sieht man kleine Mengen der Substanz unzersetzt verdampfen und sublimieren.

Die im Vakuum getrocknete Verbindung nimmt bei 4stündigem Erwärmen auf 90—95° kaum an Gewicht ab, geht also hierbei nicht in ihr Anhydrid über. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigen sich kleine Mengen Methon und Formaldehyd, die im erkalteten Destillat wieder zu Formaldimethon zusammentreten; leichter erfolgt die Spaltung beim Kochen mit verdünnten Säuren, doch ist die Spaltung keine quantitative. Die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung des Formaldimethons enthält bei 15—20° 0,0005 bis 0,001 *g*; durch über-

[1]) Nach Versuchen von E. Boenicke.

[2]) A. W. Crossley, und H. R. Le Sueur, Journ. of Chem. Soc. (London) **83**, 110 (1903); G. D. Hope, Dissertation, Halle 1906.

schüssiges Methon, auch durch Neutralsalze wie NaCl und $(NH_4)_2SO_4$, wird die Löslichkeit vermindert.

Beim Titrieren mit 0,1 n-Alkalilauge oder mit Baritwasser und Phenolphthalein verhält sich das Formaldimethon in alkoholisch-wässriger Lösung wie eine einbasische Säure.

Angewandt Formaldimethon *g*	Titriert mit n-Natronlauge *ccm*	Temp. °	Äquivalentgewicht Gefunden	Berechnet $C_{17}H_{24}O_4$
0,3643	1,252	20—22	291,0	
0,3078	1,063	20—22	289,6	292
0,4124	1,443	70	285,8	
0,3927	1,398	70	280,9	

Die Titrationen in der Wärme geben nur wenig niedrigere Werte als bei Zimmertemperatur.

Das Anhydrid des Methylendimethons bildet sich beim Erwärmen der Formalverbindung mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid; aus Weingeist schiefwinklige Blättchen. Schmpt. 171°; gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung; es lässt sich mit kalter alkoholischer Kalilauge zum Teil in Formaldimethon zurückverwandeln. Dagegen bleibt die Formalverbindung bei 3stündigem Erhitzen mit der 3—4fachen Menge Eisessig auf 95—100° fast unverändert.

Ber. für $C_{17}H_{22}O_3$: C 74,5%, H 8,0%; gef. C 74,5%, H 8,2%.

Bildung von Formaldehyd bei der Reaktion von Nitrobenzol mit Natriummethylalkoholat. Eine Lösung von 2 *g* Natrium in 20 *g* Methylalkohol wird mit 3 *g* Nitrobenzol und 3,5 *g* Methon 3½ Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und vom ausgeschiedenen Azoxybenzol abgesaugt. Aus dem Filtrat fällt beim Ansäuern ein hellgelber krystalliner Niederschlag aus, der nach Trennung von unverändertem Methon durch Erwärmen mit 100 *ccm* Wasser auf 90—95° und nach dem Filtrieren und Umkrystallisieren aus Weingeist bei 188—188,5° schmilzt (weisse Nadeln).

Die Identität dieses Körpers mit Formaldimethon lässt sich durch Mischschmelzpunkt, Analyse, Löslichkeit in Alkalien, grünbraune Eisenchloridfärbung und durch Überführung in das Anhydrid erweisen.

$C_{17}H_{24}O_4$: Gef. C 69,9, 70,1 %; H 8,3, 8,5 %. Ber. C 69,9 %, H 8,2 %.

Äthylidendimethon (Acetaldodimethon) $CH_3CH(C_8H_{11}O_2)_2$ bildet sich aus Acetaldehyd und gesättigter wässriger Lösung von Methon nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur; Erwärmung der Mischung auf etwa 50° beschleunigt die Kondensation. Ebenso wie freier Acetaldehyd, aber viel langsamer und unvollständiger, wirken Acetaldehydacetal und Paraldehyd. Freier Acetaldehyd liefert die theoretisch mögliche Ausbeute, das Acetal gegen 50 % der Theorie, während Paraldehyd auch nach mehrtägigem Stehen der Mischung nur sehr geringe Ausbeute ergibt. Das Äthylidendimethon ist etwas leichter löslich in Wasser, als die Formalverbindung: 100 *ccm* einer gesättigten, wässrigen Lösung der Acetaldehydverbindung enthalten bei 19° 0,0079 *g*. Die Verbindung ist ferner löslich in Weingeist, Chloroform, Eisessig, Ligroin und Benzol. In alkoholischer Lösung gibt Eisenchlorid deutliche Braunfärbung. Aus Weingeist erhält man mattglänzende Krystalle, oft Farrenblättern ähnliche Wachstumsformen; löslich in Alkalien. Schmpt. 139°; sublimiert zum Teil bei 90—100° und kann demnach nur im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet werden.

$C_{18}H_{26}O_4$: Gef. C 70,5, 70,5 %; H 8,5, 8,8 %. Ber. C 70,6 %, H 8,5 %.

Mit Hilfe der Methonverbindung liess sich Acetaldehyd leicht nachweisen und bestimmen im Acetonöl (Sdp. bis 76°), im Holzgeistöl und im Leichtöl des Braunkohlenteers; in den beiden ersteren zeigten sich neben Acetaldehyd noch andere Aldehyde, deren Methonverbindungen niedriger schmolzen.

Titriert man die Acetaldoverbindung in weingeist-wässriger Lösung bei Zimmertemperatur mit 0,1 n-Natronlauge und Phenolphthalein, so scheint die Neutralisation nach Verbrauch von 1 bis 1 1/2 Äquivalenten NaOH beendet zu sein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade (70°) (unter CO_2-Abschluss) geht die Rotfärbung des Phenolphthaleins zurück, und nach Zusatz von zwei Äquivalenten NaOH erhält man einen auch in der Wärme beständigen Endpunkt der Titration, welcher dem Verhalten der Verbindung als zweibasische Säure zukommt.

Destilliert man die mit 2 Äquivalenten Baritwasser neutralisierte warme Lösung der Acetaldoverbindung mit Wasserdampf, so ist im Destillat Acetaldehyd kaum nachweisbar, und demnach beruht das Verhalten der Verbindung beim Titrieren nicht auf einer Spaltung in

Aldehyd und 2 Mol Methon, sondern auf einer Dienolisierung der unzersetzten Verbindung durch die Alkalilauge in der Wärme.

Angewandte Menge Acetaldehyd-verbindung	Titriert bei 70—75° n-Natronlauge	Gefunden Äquivalent-gewicht		Berechnet Äquivalentgewicht
g	*ccm*			$^1/_2\ C_{18}H_{26}O_4$
0,2463	1,599	154,0		
0,2471	1,588	155,6		
0,2107	1,356	155,4	153,4	153
0,2765	1,846	149,8	im	
0,2456	1,593	154,2	Mittel	
0,3009	1,990	151,2		

Das Anhydrid des Äthylidendimethons wird gebildet beim Erhitzen von Äthylidendimethon, bezw. Acetaldehyd + Methon, mit Eisessig, ferner beim Schütteln der Äthylidenverbindung mit überschüssiger kalter, wässriger, verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, bei anhaltendem Kochen mit absolutem Alkohol oder mit diesem und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Die Tendenz zur Anhydridbildung ist somit bei der Acetaldehydverbindung weit stärker ausgeprägt (entsprechend der leichteren Dienolisierung), als bei der Formalverbindung.

Nimmt man die Ausfällung der Acetaldehydverbindung aus Acetaldehyd, Acetal oder Paraldehyd bei Gegenwart von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure vor (20 *ccm* 50%ige H_2SO_4 in 300 *ccm* Wasser), so kommt man ebenfalls zum Anhydrid, oder bei geringer Säurekonzentration zu Mischungen von Anhydrid und Enol. Dabei bedingt allerdings die Anwesenheit der Säure beim Acetaldehyd und Acetal eine Verzögerung der Reaktion, während mit Paraldehyd, der ohne Mineralsäurezusatz mit Methon nur sehr langsam reagiert, schnell ein reichlicher Niederschlag sich abscheidet (69% der Theorie). Das Anhydrid ist unlöslich in kalter Sodalösung, löslich in Weingeist, Chloroform, Eisessig und Benzol. Aus Weingeist krystallisiert es in glänzenden, sechsseitigen Blättchen; Schmpt. 173—174°; gibt in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid keine Färbung.

$C_{18}H_{24}O_3$: Gef. C 74,4%, 74,8%; H 8,7%, 8,7%.
Ber. C 75,0%, H 8,3%.

Die im folgenden beschriebenen Aldehydverbindungen des Methons schliessen sich im allgemeinen in ihrer Bildung und in ihren Eigen-

schaften an die Acetaldehydverbindung und deren Anhydrid an. Wo keine besonderen Angaben stehen, wurde die Kondensation des Aldehyds mit Methon in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur vorgenommen. Die Anhydride bilden sich beim Erhitzen der Enole mit der 5 bis 20fachen Menge Eisessig im Wasserbad (4—6 Stunden) und werden mit kaltem Wasser oder mit Sodalösung abgeschieden.

Propionaldimethon $CH_3 . CH_2 . CH(C_8H_{11}O_2)_2$. Aus Weingeist farblose prismatische Blättchen, Schmpt. 154—156°. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwerer in Aceton: rotbraune Ferrichloridfärbung.

$C_{19}H_{28}O_4$: Gef. C 70,8%, 70,8%; H 9,4%, 9,2%.
Ber. C 71,25%; H 8,8%.

Angewandte Menge Propionaldehydverbindung *g*	Titriert bei 70° mit Baritlösung *ccm* n-Lösung	Äquivalentgewicht Gefunden	Äquivalentgewicht Berechnet für $^1/_2\ C_{19}H_{28}O_4$
0,1534	1,013	152	
0,2246	1,428	157	160
0,2445	1,540	159	

Die quantitative Fällung des Propionaldehyds blieb hinter den theoretischen Werten zurück.

Die Anhydroverbindung des Propionaldimethons entsteht unter denselben Bedingungen wie die Acetaldehydverbindung. Aus Weingeist prismatische Krystalle. Schmpt. 142—143° (korr.): leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol; löslich auch in Alkohol, schwer löslich in Petroläther.

Iso-Valeraldimethon $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH(C_8H_{11}O_2)_2$. Die Verbindung fällt aus der wässrigen Lösung der Reagenzien nach mehrstündigem Erwärmen auf 80—90° krystallinisch aus; farblose, viereckige Tafeln aus 50%igem Weingeist; Schmpt. 154—155°, löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; verdünnte Natronlauge und warme Sodalösung nehmen sie leicht auf, kalte Sodalösung etwas schwerer.

$C_{21}H_{32}O_4$: Gef. C 72,0%, 72,7%; H 9,3%, 9,3%.
Ber. C 72,4%; H 9,2%.

Das Anhydrid bildet sich beim Erwärmen des Enols mit Eisessig im Wasserbad: farblose prismatische Krystalle aus mit wenig

Wasser verdünntem Weingeist; Schmpt. 172—173° (korr.). Schwer löslich in Petroläther, leichter löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol, leicht löslich in Aceton und Chloroform.

Önantholdimethon $CH_3(CH_2)_5CH(C_8H_{11}O_2)_2$. Aus Önanthol und warmer gesättigter wässriger Methonlösung oder aus heisser 50%iger Weingeistlösung nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser. Krystalle aus Weingeist-Wasser. Schmpt. 103°: Soda löst in der Kälte langsam, in der Wärme leicht. Ferner löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und schwer in Äther. Die Eisenchloridfärbung ist grünbraun.

$C_{23}H_{36}O_4$: Gef. C 73,2, 73,1%; H 9,6, 9,6%. Ber. C 73,4, H 9,6%.

Das Anhydrid wird beim Abdunsten aus seiner weingeistigen Lösung in grossen durchsichtigen Krystallen erhalten. Schmpt. 112°.

Acroleindimethon $CH_2=CH.CH(C_8H_{11}O_2)_2$. Diese Methonverbindung aus frisch destilliertem Acrolein zeigt Neigung sich beim Fällen, wie Umkrystallisieren schmierig abzuscheiden. Aus 50%igem Weingeist werden weisse, prismatische Krystalle erhalten: Schmp. 192°, ab 186° Sinterung. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die alkoholische Lösung gibt intensive Eisenchloridfärbung.

$C_{19}H_{26}O_4$: Gef. C 70,9, 71,3%; H 7,9, 8,5%. Ber. C 70,8%: H 8,4%.

Mol. Gew. in Benzol: Ber. für $C_{19}H_{26}O_4$ 318: Gef. 320, 322.

Das Anhydrid krystallisiert aus Weingeist in weissen Prismen. Schmpt. 162—163°; seine Zusammensetzung ist fraglich. Aus älteren alkoholischen Lösungen von Acrolein entstanden mit Methon Verbindungen anderer Art, deren Schmelzpunkte auffallend niedrig lagen [1]).

Crotonaldimethon [2]) $CH_3CH=CH.CH(C_8H_{11}O_2)_2$. Längliche Prismen aus Weingeist. Schmpt. 183°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

$C_{20}H_{28}O_4$: Gef. C 72,3%; H 9,1%. Ber. C 72,3%, H 8,4%.

Das Anhydrid krystallisiert aus Weingeist in Prismen; Schmpt. 167°, ab 163° Sinterung. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

$C_{20}H_{26}O_3$: Gef. C 76,4%; H 8,7%. Ber. C 76,4%; H 8,3%.

Citronellaldimethon $C_{10}H_{18}(C_8H_{11}O_2)_2$. Citronellal gibt mit Methon in alkoholischer Lösung eine ölige Abscheidung, die beim

[1]) Vergl. M. P. Neumann, Dissertation, Leipzig 1906.

[2]) M. P. Neumann, Dissertation, Leipzig 1906; R. Fricke, Ztschrft. f. physiol. Chem. **116**, 137 (1921).

Schütteln zum Krystallisieren zu bringen ist. Dünne farblose Blättchen aus Wasser-Weingeist. Schmpt. 77—79°[1]; sie wird von Sodalösung, Ammoniak und Alkalilauge leicht aufgenommen und von Säuren wieder gefällt. In Alkohol ist sie verhältnismäßig leicht löslich; auch die sonst gebräuchlichen Lösungsmittel lösen sie leicht. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid violettbraune Färbung.

$C_{26}H_{40}O_4$: Gef. C 74,7%, 74,7%; H 9,6%, 9,7%.
Ber. C 75,0%; H 9,6%.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entstand eine gegen 173° schmelzende Verbindung (nicht weiter untersucht).

Citral schien eine sehr geringe Neigung zu haben, mit Methon zu reagieren: indessen ist dabei zu beachten, dass Präparate des Aldehyds je nach ihrem Alter sich sehr verschieden verhalten können.

Glykolal-dimethon,

$$\begin{array}{l} O\text{——}C_8H_{10}O \\ | \quad\quad | \\ CH_2\text{—}CH\text{—}C_8H_{11}O_2. \end{array}$$

Von den Zuckerarten geben Glykolaldehyd und Glycerinaldehyd in wässriger Lösung mit Methon charakteristische Verbindungen; aber von der Tetrose aufwärts lassen sich Kondensprodukte unter den üblichen Bedingungen nicht ausfällen. Eine ähnliche Grenze ergibt sich bei der Hydroxamsäurereaktion von E. Rimini, bezw. A. Angeli und F. Angelico[2]) und bei der von O. Doebner angegebenen Naphtocinchoninsäurereaktion für aliphatische Oxyaldehyde, ein Verhalten, welches man zu Gunsten der Oxydoformeln der Zuckerarten von der Tetrose aufwärts buchen kann.

Glykolaldehyd wurde nach dem Verfahren von H. J. H. Fenton[3]) aus «Dioxymaleinsäure» gewonnen, welche man erhält, wenn man eine gesättigte Weinsäurelösung bei 0° mit Wasserstoffsuperoxyd und dann bei — 10° mit rauchender Schwefelsäure versetzt. Da aber die letztere Operation nur zu unbefriedigenden Ausbeuten führt, haben wir eine Lösung von 100 *g* Weinsäure in 70 *ccm* Wasser (heiss lösen, dann abkühlen), und 2,5 *g* Seigmettesalz in 20 *ccm* Wasser durch allmählichen Zusatz (während 5 Stunden) einer Mischung

[1]) A. Bernardi, Annali Chim. Appl. **17**, 163 (1927); durch Chem. Zentrbl. **98**, II, 420 (1927). Schmpt. 70—71°.
[2]) Vergl. diese Ztschrft. **46**, 185 (1907).
[3]) Siehe J. U. Nef, Ann. der Chem. **357**, 290 (1907).

von 2 *g* krystallisiertem Eisenvitriol in 20 *ccm* Wasser und 72 *ccm* Perhydrol (von 22,7 Gew.-Proz. H_2O_2) unter Rühren bei 0° zur Reaktion gebracht. Ohne Zusatz der rauchenden Schwefelsäure beginnt die Krystallisation der Dioxymaleinsäure (schiefwinklige Platten) nach 2—3stündigem Stehen der Mischung bei 0° und ist nach 4tägigem Stehen im Eisschrank beendet; erhalten 19—22 *g* rohe Dioxymaleinsäure. Diese reduziert kalte ammoniakalische Ag-Lösung, gibt aber mit Methon keine Fällung. Zur Darstellung einer Glykolaldehydlösung ist die rohe, durch Eisensalz schwach bräunlich gefärbte Säure rein genug. Man erwärmt 1,6 *g* Säure mit 50 *ccm* Wasser während 15 Minuten auf 60—70°, bis die CO_2-Entwicklung beendet ist und eine Probe der Flüssigkeit sich mit Alkalilauge nicht mehr blauviolett färbt[1]).

Die von Eisenverbindungen abfiltrierte Glykolaldehydlösung (= 0.5 *g* Aldehyd) wird mit einer Lösung von 2,5 *g* Methon in 20 *ccm* Weingeist vermischt. Nach 2tägigem Stehen ist die Hauptmenge des Glykolaldimethons auskrystallisiert. Aus 50 %igem Weingeist krystallisieren Nadeln oder farblose, sechsseitige Platten. Schmpt. 227°: 237,5° (korr.) unter Gelbfärbung; löslich in Chloroform, Eisessig und Pyridin, weniger in Alkohol, Petroläther, Benzol, Äther und Aceton: leicht löslich in warmer Sodalösung: die alkoholische Lösung gibt eine braune Eisenchloridfärbung.

$C_{18}H_{24}O_4$: Gef. C 70,9, 71,2 %; H 7,8, 8,1 %.
Ber. C 71,1 %; H 7,9 %.
Mol. Gew. in Benzol: Gef. 317. Ber. 304.

Beim Titrieren in absoluter alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholatlösung verhält sich die Verbindung wie eine einbasische Säure.
Gef. Äquivalentgewicht 310, 314. Ber. 304.

Das gleiche Kondensprodukt wie aus Glykolaldehyd bildet sich aus Monochloracetaldehyd mit Methon unter Abspaltung von einem Molekül Wasser und einem Mol Chlorwasserstoff. 2,5 *g* Chloracetaldehyd, erhalten durch Destillation von polymerem Chloracetaldehyd in einem Luftbad bei 190—200°, werden in 30 *ccm* Weingeist gelöst und zu einer 50° warmen, wässrigen Lösung der berechneten Menge Methon (9 *g*) gegeben. Es beginnt sehr bald eine reichliche Abscheidung von Krystallen,

[1]) Emil Fischer und K. Landsteiner, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **25**, 2552 (1892).

welche nach 3tägigem Stehen bei Zimmertemperatur abfiltriert werden. Auch aus Chloracetaldehydalkoholat entsteht die chlorfreie Glykolalverbindung. In der Mutterlauge von der Methonfällung ist die Gesamtmenge des Chlors quantitativ als Chlorwasserstoff mit $AgNO_3$ fällbar. Setzt man der Methonmischung vor Beginn der Reaktion überschüssige verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure zu, so kann die Fällung völlig verhindert werden.

$C_{18}H_{24}O_4$: Gef. C 71,3, 71,0, 70,6%; H 8,1, 7,9, 8,2%.
Ber. C 71,1%; H 7,9%.
Mol. Gew. in Benzol: Gef. 322. Ber. 304.

Die Glykolalverbindung löst sich in 0,1 n-Natronlauge mit gelber Farbe und wird nach kurzem Kochen der Lösung unverändert durch verdünnte Salzsäure ausgeschieden, nach stundenlangem Kochen mit der Lauge wird sie aber zersetzt und ist dann nicht mehr fällbar. Beim Erhitzen mit Eisessig oder mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad entstand kein Anhydrid oder Ester.

Eine Acetylverbindung lässt sich abscheiden, wenn man 0,4 *g* Glykolaldimethon mit 10 *ccm* Essigsäureanhydrid 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und darauf mit 200 *ccm* kaltem Wasser das überschüssige Anhydrid zersetzt. Aus stark mit Wasser verdünntem Weingeist krystallisieren goldgelbe, lange Blättchen. Schmpt. 198—199° (korr. 205—206°). In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Soda; die weingeistige Lösung gibt keine Eisenchloridfärbung.

$C_{20}H_{26}O_5$: Gef. C 69,5, 69,1%; H 7,6, 7,7%. Ber. C 69,4%; H 7,5%.

Die gelbe Farbe der Acetylverbindung deutet auf eine tiefergehende Strukturveränderung hin, doch liess sich durch kalte alkoholische Natronlauge aus der Acetylverbindung ein Enol von den Eigenschaften der ursprünglichen Glykolalverbindung zurückgewinnen.

Eine nach Emil Fischer und K. Landsteiner aus Glykolaldehyd und 1%iger Natronlauge bei 0° hergestellte Tetroselösung gab nur so lange mit Methonlösung eine Fällung, als unveränderter Glykolaldehyd vorhanden war.

Beim Einleiten von ozonhaltiger Luft in eine neutrale Weinsäurelösung bildet sich eine Flüssigkeit, welche Aldehyde oder Aldehydsäuren enthält und mit wässriger Methonlösung Fällungen gibt. Diese krystallinen Niederschläge bestehen aus Mischungen von

Methonverbindungen, vielleicht entstanden aus Aldehydoxy- und Aldehydketopropionsäuren [1]).

Glycerinaldimethon

$$\begin{array}{c} O\text{——}C_8H_{10}O \\ | \\ HO\,.\,CH_2CH\text{—}CH\,.\,C_8H_{11}O_2. \end{array}$$

Eine Lösung von Glycerinaldehyd wurde nach den Angaben von H. J. H. Fenton und H. Jackson [2]) aus 20 *g* Glycerin und 2 *g* Eisenvitriol in 20 *ccm* Wasser mittels 24 *ccm* 30%igem H_2O_2 und 24 *ccm* Wasser bei 0°—12° hergestellt. Beim Vermischen mit wässriger Methonlösung bildet sich nach 2—3 Tagen das Kondensprodukt in einer Menge von etwa 38% der Theorie. Aus 50%igem Weingeist: Farblose, feine lange Nadeln und Haarbüschel. Schmpt. 190° (korr. 197,5°). Leicht löslich in Pyridin, Aceton, Eisessig, Chloroform, schwerer in Äther und Alkohol, schwer in Benzol. Ferner löslich in Alkalien und warmer Sodalösung. In Weingeist gibt die Substanz mit Eisenchlorid Enolfärbung.

$C_{19}H_{26}O_5$: Gef. C 68,6, 68,4%; H 8,4, 8,0%. Ber. C 68,3%: H 7,8%.
Mol. Gew. in Benzol: Gef. 338. Ber. 334.

In 0,001%iger Lösung liess sich der Glycerinaldehyd mit Methon nachweisen und in 0,01%iger Lösung sehr leicht ausfällen.

Anhydrid des Glycerinal-dimethons

$$\begin{array}{ccc} & O\ -C_8H_{10}O & \\ & | \quad\quad | & \\ CH_2\text{—}CH\text{—}CH & & \\ | \quad\quad\quad | & & \\ O\quad\quad\quad C_8H_{10}O & & \end{array}$$

bildet sich bei 8stündigem Erwärmen des Enols mit der 10—30fachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, oder auch bei direktem Erhitzen der trocknen Glycerinalverbindung (1 *g*) im Bade auf 170 bis etwa 205° (5 Min.). Aus 50%igem Weingeist krystallisiert es in gelblichen, langen Nadeln. Schmp. 167° (172° korr.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, weniger leicht in Äther, Alkohol, Eisessig und Benzol; gibt keine Eisenchloridfärbung; unlöslich in Sodalösung.
$C_{19}H_{24}O_4$: Gef. C 72,3; 72,4%; H 8,0; 7,8%. Ber. C 72,2%; H 7,6%.

[1]) Vergl. G. von Brasche, Dissertation, Halle 1923 und Walter Zeh, Dissertation, Halle 1926.

[2]) Journ. of Chem Soc. (London) **75**, 4 (1899).

Durch Kochen mit Natriumalkoholat-Lösung oder mit 25%iger Natronlauge ging das Anhydrid in das bei 197° schmelzende Glycerinaldimethon über (Ausfällung mit verdünnter Salzsäure; Umkrystallisieren aus Weingeist-Wasser).

Benzoylverbindung des Glycerinaldimethons fällt als flockiger weisser Niederschlag aus bei tropfenweiser, abwechselnder Zugabe von Benzoylchlorid und 5%iger Natronlauge zu einer Lösung von 1 *g* Enol in etwa 40 *ccm* Aceton. Aus 50%igem Weingeist werden lange farblose, derbe Nadeln erhalten; Schmpt. 171° (176,5° korr.). Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, weniger leicht in Äther, Alkohol und Petroläther. Die Substanz gibt mit Eisenchlorid keine Färbung und ist in Sodalösung unlöslich.

$C_{33}H_{31}O_7$: Gef. C 73,5, 73,3%; H 6,3, 6,6%. Ber. C 73,1%, H 6,3%.

Methon als Reagens auf Glycerinaldehyd. In einer nach H. Kiliani[1]) aus Glycerin und konzentrierter Salpetersäure dargestellten Aldehydlösung lässt sich wegen der Gegenwart der Salpetersäure und salpetrigen Säure der Glycerinaldehyd nicht ohne weiteres mit Methon abscheiden; doch entstehen aus der mit Alkalilauge fast neutralisierten Lösung die haarähnlichen Krystallbüschel der Methonverbindung (Schmpt. 190°; Überführung in Anhydrid). Eine nach Emil Fischer und J. Tafel[2]) aus Glycerin und Brom-Soda hergestellte Glyceroselösung wurde vergeblich mit Methon abgesucht und schien keinen Glycerinaldehyd zu enthalten. In einer nach C. Harries[3]) mit Ozon behandelten Lösung von Glycerin liess sich Glycerinaldehyd leicht nachweisen. Verwandelt man eine nach Fenton und Jackson hergestellte Lösung des Glycerinaldehyds mittels 1%iger Alkalilauge in Hexose[4]), so kann man den Verlauf der Umwandlung mittels alkoholischer Methonlösung verfolgen: nach einigen Tagen gibt diese keine Fällung mehr, dagegen lässt sich die Hexose als Osazon abscheiden. Die Methonprobe gibt etwa dieselben Resultate wie die Reaktion mittels Phloroglucin-Salzsäure[5]).

Glyoxaldimethon $O:HC.CH\ (C_8H_{11}O_2)_2$. Versetzt man eine wässrige Glyoxallösung mit einer wässrigen Lösung überschüssigen Methons,

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **54**, 467 (1921).
[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 3385 (1887).
[3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 1936 (1903).
[4]) Emil Fischer und J. Tafel, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 3386 (1887).
[5]) A. Wohl und C. Neuberg, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **33**, 3104 (1900).

so entstehen selbst nach 1 Woche nur geringe Mengen an Kondensprodukten. Aus Glyoxalbisulfitlösungen sind die Ausbeuten noch kleiner. Aus 50%igem Weingeist krystallisiert die Verbindung in feinen Nadeln, Schmpt. 186° (korr.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzol. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid violettrot gefärbt. Sie reduziert bereits in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung. Trotz des Überschusses von Methon scheint nur 1 Aldehydgruppe in Reaktion getreten zu sein.

$C_{18}H_{24}O_5$: Gef. C 67,0, 66,8%: H 7,9, 7,8%. Ber. C 67,5%. H 7,5%.

Mol. Gew. in Naphthalinlösung: Gef. 321. 320. Ber. 320.

Zur Abscheidung oder Identifizierung von Glyoxal ist Methon ungeeignet. Beim Kochen mit Eisessig liefert das Glyoxaldimethon in geringer Menge das in Soda unlösliche Anhydrid: aus Alkohol krystallisiert es in weissen Nadeln. Schmpt. 224°.

Methylglyoxaldimethon $CH_3.CO.CH\ (C_8H_{11}O_2)_2$. Da aus der Einwirkung von Ozon auf Mesityloxyd[1]) Lösungen hervorgehen, die neben Methylglyoxal Formaldehyd und Acetaldehyd enthalten — beide wurden mit Methon nachgewiesen —, so haben wir das Verfahren von Hermann O. L. Fischer und C. Traube[2]), ausgehend vom Dioxyaceton angewendet. Eine Lösung von 0,5 *g* Methylglyoxal in 200 *ccm* Wasser wurde mit einer Lösung von 2 *g* Methon in 25 *ccm* Weingeist zusammengebracht. Nach 2 Tagen wurden erhalten 0,8 *g* Kondensprodukt. Aus Weingeist krystallisieren weisse, kurze Stäbchen. Schmpt. 164° (korr.): löslich in Soda und Natronlauge; in Aceton, Äther und Eisessig leicht löslich, ziemlich löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol. Mit Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung in bemerkenswerter Weise kaum gefärbt. Zur Abscheidung von Methylglyoxal aus verdünnten Lösungen ist die Verbindung wenig geeignet.

$C_{19}H_{26}O_5$: Gef. C 67,4, 68,2%: H 7,9, 7,9%. Ber. C 68,3, H 7,8%.

Einbasische Säure: Äquiv. Gew. gef. 326: ber. 334.

Eine aus Methylglyoxalacetal[3]) hergestellte Lösung von Milchsäurealdehyd gab mit Methonlösung keine Fällung.

[1]) C. Harries und H. Türk, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 1630 (1905).
[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1502 (1924).
[3]) C. Harries und H. Türk, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 1633 (1905); A. Wohl und M. Lange, ebenda **41**, 3619 (1908).

Malonaltetramethon. Malonaldehyd wurde nach den Vorschriften von L. Claisen[1]) und von Emil Fischer und J. Tafel[2]) aus Acrolein bereitet. Zur Kondensation kann man das β-Äthoxyacroleinacetal in wässriger Lösung benutzen; erhalten wurden 10% vom Gewicht des Acetals. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ein weisses, mikrokrystallines Pulver, das bei 235—237° unscharf schmilzt. Leicht löslich in Soda und Alkalien, ferner in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Aceton. Die weingeistige Lösung gibt nur eine schwache Eisenchloridfärbung.

$C_{35}H_{48}O_8$: Gef. C 70,2%; H 8,3%. Ber. C 70,5%; H 8,1%.

Das Molekulargewicht wurde nach der Camphermethode von K. Rast[3]) bestimmt: Gef. 552; Ber. 596.

Die Malonaldehydverbindung lässt sich mit Natronlauge in der Kälte vermutlich als 3-basische Säure titrieren. Der Neutralisationspunkt war schwer zu erkennen; Äquiv.-Gew. gef. 205, 199; ber. 199.

Glyoxylsäuredimethon[4]) $HOOC.CH(C_8H_{11}O_2)_2$. 2,0167 *g* glyoxylsaures Barium geben in 6 *ccm* verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1,072) und 5 *ccm* Wasser gelöst nach 2tägigem Stehen bei Zugabe von 4 *g* Methon in 30 *ccm* 30%igem Weingeist 3,3708 *g* Methonverbindung = 93% der theoretischen Ausbeute. Setzt man zur Abstumpfung der sauren Reaktion einige Tropfen konzentrierter Natriumacetatlösung hinzu, so steigt die Ausbeute bis auf 96,5%.

Dichte Nadelbüschel aus Weingeist. Schmpt. unter Wasserabgabe bei etwa 208°; erstarrt und schmilzt erneut bei etwa 232°, nahe dem Schmelzpunkt des Anhydrids, unter Braunfärbung. Löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, schwer in Äther und Petroläther. Mit Eisenchlorid gibt die weingeistige Lösung eine braune Färbung.

$C_{18}H_{24}O_6$: Gef. C 64,2, 63,9%; H 7,4, 7,5%. Ber. C 64,3%; H 7,1%.

Beim Titrieren mit Baritwasser in der Wärme scheint sich die Säure wie eine dreibasische zu verhalten; Äquiv.-Gew. gef. 129; ber. 112. Während des Titrierens scheidet sich ein Bariumsalz als Niederschlag ab.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 3668 (1903); Lewy, Dissertation, Kiel 1898.

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 3389 (1887); L. Claisen, **31**, 1013 (1898); A. Pinner, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **16**, 354 u. 1649 (1883).

[3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 1051 u. 3727 (1922); vergl. diese Ztschrft. **62**, 52 (1923).

[4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 1650 (1901).

Das Anhydrid des Glyoxylsäuredimethons entsteht bei 20stündigem Erhitzen der Enolsäure mit der 5—10fachen Menge Eisessig. Es krystallisiert in feinen Nadeln. Schmpt. 233—34°. Es ist leicht löslich in Kalilauge, in Soda ist es nur beim Erwärmen völlig löslich. Ferner lösen Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer Äther und Petroläther.

$C_{18}H_{22}O_5$: Gef. C 67,5; 67,7%: H 7,1: 7,1%. Ber. C 67.9%: H 6,9%.

Einbasische Säure, Äquiv.-Gew. gef. 313, 318: ber. 318.

Äthylester des Anhydrids. Die Lösung von 1,5 *g* Glyoxylsäuredimethon in 20 *ccm* absolutem Alkohol und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wird 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols fällt der Ester bei Wasserzusatz aus. Aus Weingeist: prismatische Nadeln. Schmpt. 122—24°. Unlöslich in Soda, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

$C_{20}H_{26}O_5$: Gef. C 70,5%: H 7,9%. Ber. C 69.8%: H 7,5%.

Benzaldimethon $C_6H_5 . CH(C_8H_{11}O_2)_2$ und sein Anhydrid sind eingehend beschrieben worden [Vorländer und O. Strauss, Ann. der Chem. **309**, 379 (1899)]. Die Angaben der Schmelzpunkte in den älteren Arbeiten sind «nicht korrigiert».

Zimtaldimethon $C_6H_5CH=CH . CH(C_8H_{11}O_2)_2$ (bearbeitet mit Walter Zeh). Bei der Einwirkung von Zimtaldehyd auf Methon entstehen je nach den Reaktionsbedingungen zwei verschiedene Verbindungen.

1. Beim Erwärmen einer Lösung von 2,8 *g* Methon in 80 *ccm* 50%igem Weingeist mit 1,3 *g* Zimtaldehyd scheidet sich schon nach einigen Minuten ein krystalliner Niederschlag ab. Zur Vervollständigung der Reaktion belässt man die Mischung etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade und filtriert den hellgelben Niederschlag noch in der Wärme ab. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Weingeist krystallisieren weisse prismatische Krystalle (Prismen und Stäbchen), Schmpt. 208—210°, korr. 212—214° (unter vorheriger Gelbfärbung).

Die Verbindung ist schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol. Von Sodalösung, Ammoniak und Alkalien wird sie aufgenommen und aus der farblosen Lösung durch Mineralsäuren als weisser flockiger Niederschlag wieder ausgefällt.

$C_{25}H_{30}O_4$: Gef. C 76,3, 76,0%: H 8.0, 7,9%. Ber. C 76,1%, H 7,6%.

Das Anhydrid des Zimtaldimethons[1]) bildet sich, wie allgemein die Anhydride, bei etwa 10stündigem Erhitzen der weissen Zimtalverbindung (Schmpt. 212—214°), oder auch direkt von Zimtaldehyd und Methon mit Eisessig auf dem Wasserbade. Bei Anwendung von Essigsäureanhydrid genügt zur Anhydrisierung die Erwärmung des Zimtaldimethons bis zur völligen Lösung. Auch aus der Kondensation von Zimtaldehyd (1,3 *g*) mit Methon (2,8 *g*) in 10 *ccm* Eisessig 15 Stunden bei 90—100° geht das Anhydrid hervor neben wenig Enol (mit Sodalösung zu trennen). Das Anhydrid krystallisiert aus Weingeist in stark glänzenden Blättchen. Schmpt. 174—175°. Schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzol, leichter in Alkohol, leicht in Aceton, Eisessig und Chloroform. $C_{25}H_{28}O_3$: Gef. C 79,6; 79,8%; H 7,5; 7,2% Ber. C 79,8%; H 7,4%.

2. Bei einer Temperatur von 10—15° scheidet sich aus einer Lösung von 2,8 *g* Methon und 1,3 *g* Zimtaldehyd in 80 *ccm* 50%igem Weingeist oder in 25 *ccm* Alkohol unter vorangehender Gelbfärbung und Trübung eine grünlichgelbe oder gelbe, blättrige Krystallmasse ab, die nach eintägigem Stehen bei etwa 10° abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt gegen 2 *g* Rohprodukt; aus 30° warmem Weingeist unter Vermeidung langen Stehens der Lösung umkrystallisierbar. Die Verbindung sintert gegen 158°, schmilzt bei 161° (korr.) klar auf. Bei weiterem Erhitzen der klaren Schmelze tritt gegen 175° eine immer grösser werdende Trübung auf, die erst bei 205°, korr. 208° einer völligen Klärung Platz macht. Dieser Vorgang rührt her von dem Übergang des niedrig schmelzenden Zimtaldimethons in das höher schmelzende, doch ist der Übergang nicht immer wahrnehmbar. Unter dem Heizmikroskop zwischen Deckgläsern sieht man grünlichgelbe Blättchen, die beim Erhitzen langsam amorph aufschmelzen. Bei weiterem Erhitzen wachsen in diese Schmelze ziemlich schnell prismatische, höher schmelzende Krystalle hinein.

Die gelbe, niedrig schmelzende Zimtalverbindung (Schmpt. 161°) wird von Sodalösung in der Kälte schwer, leicht in der Wärme aufgenommen; leicht löst sie sich in kalter Alkalilauge. Bei Zugabe von Mineralsäuren fällt das Enol aus den schwach gelblichen alkalischen Lösungen in stark gelb gefärbten Flocken aus. Die weingeistige Lösung gibt weinrote Eisenchloridfärbung. Wenig löslich in Äther,

[1]) Otto Strauss, Dissertation, Halle 1899. Die dort stehende Angabe des Schmelzpunktes für das Anhydrid der Zimtalverbindung 125—126° beruht wahrscheinlich auf einem Irrtum.

Petroläther, kaltem Alkohol, leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, sehr leicht in Cloroform.

$C_{25}H_{30}O_4$: Gef. C 76,2, 76,1%: H 7,7, 7,8%. Ber. C 76,1%: H 7,6%.
Mol. Gew. in Benzol: Gef. 410; 406. Ber. 394.

Aus der bei der Darstellung der gelben niedrig schmelzenden Zimtalverbindung abfallenden Mutterlauge scheidet sich nach weiterem eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur noch ein Gemisch der beiden Zimtaldimethone ab. Bleibt dagegen die Mutterlauge längere Zeit sich selbst überlassen, so wird die anfänglich gelbe Mischung langsam farblos unter Abscheidung des hoch schmelzenden Zimtaldimethons: Schmelzpunkt 208—210° (erhalten etwa 0,5 *g*). Auch bei wiederholtem Umkrystallisieren der gelben Verbindung (Schmpt. 160°) steigt der Schmelzpunkt und nach viermaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erscheint die weisse, hoch schmelzende Form (Schmpt. 212—214°) als Endprodukt. Zuweilen tritt bei dieser Verwandlung ein Gemenge der Enole mit dem bei 174—175° schmelzenden Anhydrid auf. So entsteht beim Erwärmen des gelben niedrig schmelzenden Zimtaldimethons mit Eisessig ein Gemisch beider Verbindungen, des weissen hochschmelzenden Enols und des Anhydrids, die durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Soda getrennt und danach identifiziert werden können.

Auch bei direktem Erhitzen der gelben Verbindung auf etwa 180° lässt sich das weisse höher schmelzende Enol erhalten, doch findet hierbei oft nur Anhydridbildung statt.

Lediglich beim Erwärmen mit Pyridin kann ohne Anhydridbildung der Übergang der gelben Zimtalverbindung erreicht werden. Eine Lösung von 0,3 *g* gelbem Zimtaldimethon (Schmpt. 161°) in 5 *ccm* Pyridin wurde etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, und danach durch Eingiessen in kalte verdünnte Schwefelsäure das Enol als gelbliches Pulver gefällt. Aus Alkohol krystallisieren weiss-gelbliche Stäbchen. Schmpt. 208°.

Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid geht das gelbe niedrig schmelzende Zimtaldimethon in dasselbe Anhydrid über, das auch aus dem hochschmelzenden Enol hervorgeht. 0,3 *g* Zimtaldimethon (Schmpt. 161°) gaben nach kurzem Erwärmen mit 5 *ccm* Essigsäureanhydrid bis zur Lösung und nach der Fällung mit kaltem Wasser eine gelbbraune Krystallmasse des oben beschriebenen Anhydrids; aus mit wenig Wasser verdünntem Alkohol farblose, kreuz- und sternenförmig angeordnete Stäbchen: Schmpt. 174—175°. Beim Kochen mit

der fünffachen Menge Eisessig geht die Anhydrisierung der gelben Verbindung nur langsam vor sich.

Um zu versuchen, ob einzelne Teile des Zimtaldehyds sich etwa gegen Methon verschieden verhielten, haben wir 100 *ccm* frisch synthetisch hergestellten Zimtaldehyd im Vakuum fraktioniert destilliert, in Abständen von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Grad getrennt gesammelt und mit Methon geprüft, konnten aber hierbei keine Unterschiede der einzelnen Fraktionen nachweisen. Es bleibt bemerkenswert, dass eine solche Dimorphie, wie beim Zimtaldehyd, bei den anderen Aldehyden bisher nicht beobachtet wurde.

Cuminaldimethon $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_8H_{11}O_2)_2$. Aus Weingeist: Farblose prismatische Blättchen. Schmpt. 170—71°. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Petroläther, leicht in Aceton, Eisessig, Benzol, sehr leicht in Chloroform. Die weingeistige Lösung gibt mit Eisenchlorid violettrote Färbung. Löslich in verdünnten Alkalien, Ammoniak und Sodalösung, daraus mit Säuren wieder fällbar.

$C_{26}H_{34}O_4$: Gef. C 75,5, 75,6%; H 8,5, 8,5%.
Ber. C 76,1%; H 8,3%.

Das Anhydrid wird aus Weingeist in farblosen, dicken Nadeln erhalten. Schmpt. 172—173°. Sehr schwer löslich in Petroläther, leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und Benzol. Von verdünnter Alkalilauge und Sodalösung wird das Anhydrid nicht aufgenommen[1]).

p-Oxybenzaldimethon $HOC_6H_4 \cdot CH(C_8H_{11}O_2)_2$. Aus alkoholischer Lösung der Agenzien bei Zimmertemperatur. Aus 50%igem Weingeist werden farblose Blättchen und Tafeln erhalten. Schmpt. 188—190° (korr.) unter Gelbfärbung. Schwer löslich in Äther und Petroläther, leichter in Alkohol und Benzol, leicht in Aceton, Eisessig und Chloroform. Die Substanz gibt braunrote Eisenchloridfärbung. Von Soda wird sie leicht aufgenommen.

$C_{23}H_{28}O_5$: Gef. C 72,4, 72,3%; H 7,5, 7,1%.
Ber. C 71,9%; H 7,3%.

Das Anhydrid, dargestellt aus dem Enol durch Erhitzen mit Eisessig, krystallisiert aus Weingeist in farblosen, prismatischen Krystallen. Schmpt. 246° unter vorheriger schwacher Sinterung. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Petroläther, Benzol, leichter in Aceton, Eisessig und

[1]) D. Vorländer und O. Strauss, Ann. der Chem. **309**, 380 (1899).

Chloroform. In weingeistiger Lösung zeigt das Anhydrid mit Eisenchlorid schwachgrüne Färbung, ist in verdünnten Alkalien und Soda löslich und mit Säuren daraus wieder fällbar.

$C_{23}H_{26}O_4$: Gef. C 74,8, 75,0%; H 6,8, 7,3%.
Ber. C 75,4%; H 7,1%.

Das Anhydrid lässt sich acetylieren und benzoylieren:

Die Acetylverbindung krystallisiert aus 50%igem Weingeist in farblosen feinen, langen Stäbchen. Schmpt. 205—206°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform, weniger leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Es ist in verdünnten Alkalien und Soda unlöslich.

Die Benzoylverbindung scheidet sich aus Alkohol in farblosen, feinen Nadeln ab. Schmpt. 204°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, weniger leicht in Äther, Alkohol und Benzol. Unlöslich in Soda und Alkalilauge.

p-Anisaldimethon $CH_3O.C_6H_4CH(C_8H_{11}O_2)_2$ aus alkoholisch-wässriger Lösung der Agenzien bei Zimmertemperatur. Farblose, prismatische Tafeln aus Weingeist. Schmpt. 144—145° (korr.). Schwer löslich in Äther, Petroläther, leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, sehr leicht in Chloroform. Die Eisenchloridfärbung ist intensiv dunkelbraun.

$C_{24}H_{30}O_5$: Gef. C 72,8, 72,0%; H 7,6, 7,5%.
Ber. C 72,4%; H 7,5%.

Das Anhydrid entsteht allmählich beim Kochen des Enols mit Alkohol oder rascher beim Erhitzen mit Eisessig: direkt auch aus Anisaldehyd, Methon und heissem Eisessig. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen. Schmpt. 243° (korr.). Schwer löslich in Äther und Petroläther, leichter in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, leicht in Chloroform.

$C_{24}H_{28}O_4$: Gef. C 75,3, 76,0%; H 7,7, 7,5%. Ber. C 75,8%; H 7,4%.

Salicylaldimethon-anhydrid

$$C_6H_4 . CH(C_8H_{11}O_2)$$
$$| \quad |$$
$$O \text{——} C_8H_{10}O$$

Sowohl bei der Kondensation in kalter alkoholischer Lösung als auch in heissem Eisessig bildet sich das Anhydrid der Methonverbindung. Aus 70%igem Weingeist: farblose Stäbchen. Schmpt. 208° (korr.). Schwer löslich in Äther, Petroläther, Alkohol, leichter in

Aceton, Eisessig und Benzol, sehr leicht in Chloroform. Die gesättigte alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid violette Enolfärbung; auch ist die Verbindung in verdünnten Alkalien und Sodalösung löslich und daraus mit Mineralsäuren ausfällbar.

$C_{23}H_{26}O_4$: Gef. C 75,4, 75,8, 75,3%; H 7,5, 7,2, 7,1%.
Ber. C 75,4%; H 7,1%.

Das Kondensprodukt lässt sich verhältnismäßig leicht acetylieren, wie benzoylieren. Die Acetylverbindung krystallisiert aus Weingeist in farblosen, prismatischen Krystallen. Schmpt. 189—191°. Schwer löslich in Äther und Petroläther, leichter in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol.

$C_{25}H_{28}O_5$: Gef. C 73,4, 73,3%; H 7,1, 7,2%. Ber. C 73,5%; H 6,9%.

Zur Benzoylierung wurde 1 *g* Salicylaldimethonanhydrid in 5 *ccm* Pyridin gelöst, mit 1 *ccm* Benzoylchlorid in 5 *ccm* Chloroform versetzt und etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Eingiessen in verdünnte Schwefelsäure wird vom Chloroform getrennt, dieses gewaschen und getrocknet. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein öliger Rückstand, der beim Verreiben mit Petroläther erhärtete. Aus 50%igem Weingeist krystallisieren farblose Blättchen. Schmpt. 152—153°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Petroläther.

o-Chlorbenzaldimethon $C_6H_4Cl.CH(C_8H_{11}O_2)_2$. Aus Weingeist krystallisieren farblose Nadeln. Schmpt. 199°; 205° (korr.). Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Petroläther, Eisessig und Benzol, leicht in Pyridin. Sie wird von Soda und Lauge aufgenommen und aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt. Die Eisenchloridfärbung ist blauviolett.

$C_{23}H_{27}O_4Cl$: Gef. C 69,2%; H 6,3%; Cl 8,5, 9,0%;
Ber. C 68,5%; H 6,7%; Cl 8,8%.

Das in Orthostellung befindliche Chlor wird nicht wie beim Chloracetaldehyd als HCl abgespalten.

Das Anhydrid krystallisiert aus Alkohol in farblosen, rhombenförmigen Krystallen. Schmpt. 224—226° (korr.). Es ist schwer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol und Petroläther, leichter in Pyridin und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Chloroform; Soda, Ammoniak und Lauge nehmen das Anhydrid nicht auf.

Vanillaldimethon[1]) $HO(CH_3O)C_6H_3 . CH(C_8H_{11}O_2)_2$. Aus Weingeist: kleine, farblose, prismatische Tafeln. Schmpt. 196—198° (korr.). Schwer löslich in Äther, Petroläther, Alkohol und Benzol, leicht in Aceton, Chloroform und Eisessig. Die Eisenchloridfärbung ist braunschwarz; löslich in verd. Natronlauge und in Sodalösung (mit orange-roter Farbe).

Das Anhydrid krystallisiert aus Weingeist in farblosen kurzen Stäbchen. Schmpt. 227—228° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, leichter in Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol. Das Anhydrid ist wohl in verd. Natronlauge löslich, kaum aber in Sodalösung. Die Eisenchloridfärbung ist grün.

$C_{24}H_{28}O_5$: Gef. C 72,5%: H 6,8%. Ber. C 72,7%: H 7,1%.

Piperonaldimethon[2]) $CH_2O_2 . C_6H_3 . CH(C_8H_{11}O_2)_2$. Aus Alkohol krystallisieren farblose, oktaederförmige, aber nicht reguläre Krystalle. Schmpt. 177—178°, Sinterung 175°. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Methylalkohol und Petroläther, leicht in Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol. In weingeistiger Lösung gab die Substanz mit Eisenchlorid tiefviolettrote Färbung. Sie wird von Ammoniak, Alkalien und Sodalösung leicht aufgenommen.

$C_{24}H_{28}O_6$: Gef. C 69,7%; H 7,1%. Ber. C 69,9%: H 6,8%.

Das Anhydrid krystallisiert aus Weingeist in farblosen, langen Stäbchen. Schmpt. 219—220° (korr.). Es ist unlöslich in Ammoniak, Alkalien und Sodalösung, gibt auch mit Eisenchlorid keine Färbung. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, leichter in Aceton, Eisessig, Benzol, leicht in Chloroform.

$C_{24}H_{26}O_5$: Gef. C 73,4%: H 6,8%. Ber. C 73,1%: H 6,6%.

Dimethylaminobenzaldimethon $(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH(C_8H_{11}O_2)_2$. Gelbe Prismen aus Weingeist. Schmpt. 192—194° (korr.) unter Rotfärbung. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Petroläther, leicht in Eisessig, Benzol, Pyridin, sehr leicht in Chloroform. Die Substanz löst sich in verdünnter Natronlauge (farblos) und in Sodalösung auf. Die Eisenchloridfärbung ist braun.

[1]) O. Strauss, Dissertation, Halle 1899; A. Bernardi und M. Tartarini, Annali Chim. Appl. **16**, 132 (1926); **17**, 163 (1927); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 621 (1926); **98**, II, 419 (1927); vergl. diese Ztschrft. **71**, 209 (1927).

[2]) A. Bernardi und M. Tartarini, Annali Chim. Appl. **16**, 132 (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 621 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 209 (1927).

$C_{25}H_{33}O_4N$: Gef. C 72,9%; H 7,9%; N 3,8%. Ber. C 73,0%; H 8,0%; N 3,4%.

Furfuraldimethon $C_4H_3O.CH(C_8H_{11}O_2)_2$. Die Verbindung entsteht leicht beim Vermischen der warmen wässrigen Lösungen. Aus 80%igem Weingeist krystallisieren weisse Nadeln. Schmpt. 160° nach vorhergehender Bräunung. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform. Die Eisenchloridfärbung ist braunviolett.

$C_{21}H_{26}O_5$: Gef. C 69,7; 69,7%; H 6,6; 7,4%; Ber. C 70,4%; H 7,3%.

Das Anhydrid krystallisiert aus Weingeist in fast farblosen, glänzenden Blättchen. Schmpt. 162—165°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

$C_{21}H_{24}O_4$: Gef. C 74,1, 74,3%; H 7,3, 7,3%. Ber. C 74,1%; H 7,1%.

Nimmt man die Kondensation von Furfurol mit Methon bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure vor, so entsteht unter Verzögerung der Reaktion ein mit Sodalösung trennbares Gemisch von Enol und Anhydrid.

Oxymethylfurfurol, dargestellt nach J. Kiermayer[1]) aus Rohrzucker und Oxalsäure, gab in wässriger Lösung einen hellgelben, pulverigen Niederschlag, der sich zum Teil harzig absetzte; leicht löslich in Alkalien; konnte nicht in charakteristische krystalline Form gebracht werden. Im Gegensatz zum Furfurol lässt sich also Oxymethylfurfurol mit Methon nicht gut kennzeichnen.

Isatin und Methon verbinden sich miteinander beim 4stündigen Kochen ihrer Lösung in Eisessig. Die anfänglich hellrote Lösung färbt sich allmählich braunrot und gibt beim Eingiessen in kaltes Wasser einen gelblich weissen, flockigen Niederschlag; aus Weingeist fast farblose, tafelförmige Krystalle. Schmpt. 283—285° unter Gelbrotfärbung. Von Alkalien wird die Verbindung nicht aufgenommen, mit Eisenchlorid gibt sie keine Farbreaktion. In Benzol ist sie nahezu unlöslich, doch von den anderen organischen Lösungsmitteln wird sie meist gelöst; sie hat die erwartete Zusammensetzung als Anhydrid: 1 Mol Isatin + 2 Mol Methon — 2 Mol H_2O. Sie ist physiologisch unwirksam (Gegensatz zu Isacen).

$C_{24}H_{25}O_4N$: Gef. C 73,7, 73,6%; H 6,3, 6,3%; N 3,4, 3,6%.
Ber. C 73,7%; H 6,4%; N 3,6%.

Mol. Gew. in Naphthalin: Gef. = 382. Ber. = 391.

[1]) Chem. Ztg. **19**, 1004 (1895).

Eine entsprechende Verbindung des Isatins liefert auch das nicht methylierte Hydroresorcin selbst: aus Alkohol feine, gelblich weisse, verfilzte Nädelchen; Schmpt. etwa 335° [1]).

$C_{20}H_{17}O_4N$: Gef. C 71,8%; H 5,3%; N 4,3%. Ber. C 71,6%; H 5,1%; N 4,2%.

Ein Verfahren zur schnellen Prüfung von Erzen auf Wolfram.

Von

A. Petrovsky.

[Eingegangen am 14. Januar 1929.]

Wolframhaltige Erze geben beim Kochen mit unedlen Metallen oder mit Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure eine Blaufärbung der Lösung, welche durch fünfwertige Wolframverbindungen erzeugt wird. Für die Ausführung der Reaktion ist Blei zu verwenden, welches sechswertiges Wolfram nur beim Kochen reduziert. Hierbei ist nicht zu befürchten, dass die Reduktion bis zu braunen oder karminroten Verbindungen des vierwertigen Wolframs weitergeht.

Ausführung der Reaktion: 0,1—0,2 *g* des feingepulverten Erzes werden mit einem Stückchen Blei und 1—2 *ccm* konzentrierter Salzsäure 1—2 Minuten lang gekocht. Eine Blaufärbung der Lösung zeigt Wolfram an. Wird nun die Lösung mit 10—15 *ccm* Wasser verdünnt, so fällt ein voluminöser blaugefärbter Niederschlag aus. Bei geringen Mengen Wolfram oder bei längerer und stärkerer Reduktion ist der Niederschlag grün oder braun gefärbt.

Wird das Kochen ohne Wasserzusatz fortgesetzt, so färbt sich die Lösung blaurot; wird die überschüssige Salzsäure fortgekocht, so fällt in kurzer Zeit der blaue W_2O_5-Niederschlag aus und die übrigbleibende Flüssigkeit ist von WO_3 gelb gefärbt; dasselbe tritt auch ohne Kochen ein, wenn die Lösung lange stehen bleibt.

Diese Methode eignet sich für Mineralien bis zu einem Wolframgehalt von etwa 0,5% herab.

Titan, Vanadium, Niob und Molybdän geben bei der Reduktion fast ebenso gefärbte Lösungen wie Wolfram. Mit Blei jedoch geben Titanerze nach 1—2 Minuten langem Kochen in konzentrierter Salzsäure eine grüne Farbe, welche beim Stehen verschwindet; nach langem Stehen färbt sich die Lösung schwach violett.

---

[1]) Erich Dell, Dissertation, Halle 1928.

Molybdän färbt sich mit Blei nicht.

Vanadium gibt — im Gegensatz zu Wolfram — Blaufärbung auch bei der Reduktion mit Weinsäure.

«Niob ist das einzige Element, das ganz ähnlich wie Wolfram bei der Reduktion zuerst blau, dann braun wird. Doch ist dieses Blau nicht so tief und kann vor allem von dem Wolframblau dadurch unterschieden werden, dass es beim Verdünnen der Lösung mit Wasser verschwindet.» (R. B. Moore: Die chemische Analyse seltener technischer Metalle, Leipzig 1927, S. 122—123.)

Bergwerk Belucha, Transbaikalien, U. S. S. R., 25. Dez. 1928.

Schwefelbestimmung in unlegierten Stählen, legierten Stählen, Roheisen und Ferrolegierungen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom.

Von

Karl Swoboda.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Böhlerwerke A. G. in Kapfenberg.

[Eingegangen am 14. Januar 1929.]

Für die Bestimmung des Schwefels in unlegierten Stählen, legierten Stählen und Roheisen wird allgemein das Entwicklungsverfahren angewendet, bei welchem der Schwefel durch Auflösen der Probe in Salzsäure (D. 1,19) in Form von Schwefelwasserstoff und Absorption desselben in geeigneten Lösungen erfasst und auf gravimetrischem oder titrimetrischem Wege ermittelt wird. Dieses Verfahren ist in den einschlägigen Laboratoriumsbüchern ausführlich beschrieben. Es dient, sofern der Schwefel schliesslich auf titrimetrischem Wege ermittelt wird, als Betriebsmethode und liefert bei unlegierten Stählen durchaus einwandfreie Resultate. Bei legierten Stählen ergibt sich bei Anwendung dieses Verfahrens eine Fehlerquelle, sofern die Proben in Salzsäure nicht völlig, sondern unter Hinterlassung eines metallischen Rückstandes löslich sind. Dieser Umstand wird in den einschlägigen Laboratoriumsbüchern meist nicht oder nicht genügend hervorgehoben, so dass in der Praxis des Stahlwerkschemikers der Schwefel in legierten Stählen auch meist nach dem Entwicklungsverfahren ermittelt wird, ohne der erwähnten Fehlerquelle, weil vermeintlich unerheblich, Beachtung zu schenken. In dem Buche von O. Bauer und E. Deiß[1]),

[1]) 1. Aufl., Berlin 1912; 2. Aufl., Berlin 1922.

Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl, wird hinsichtlich der Anwendbarkeit des Entwicklungsverfahrens in der ersten Auflage auf S. 188 angeführt[1]), dass bei Wolfram-, Vanadin- und Molybdänstahlproben auf etwaigen Schwefelgehalt im Rückstand Rücksicht zu nehmen ist. A. Vita und C. Massenez[2]) schliessen in ihrem Buche, Chemische Untersuchungsmethoden für Eisenhütten und deren Nebenbetriebe, auf S. 82 das Entwicklungsverfahren lediglich für chromlegierte Stähle aus. Nach den Angaben auf S. 36 in dem kürzlich erschienenen Buche: Australian Standard Methods of Sampling and Analysis of Plain Steels. Alloy Steels, and Pig Iron, Published by the Australian Commonwealth Engineering Standards Association[3]), ist das Entwicklungsverfahren für Stähle, die mit Molybdän, Wolfram oder Kupfer legiert sind, nicht anwendbar.

Aus dem oben Gesagten ist ersichtlich, dass für einen grossen Teil der legierten Stähle die Schwefelbestimmung nach dem Entwicklungsverfahren zu niedrige Werte liefert. Die Minderbefunde sind nach eigenen Versuchen keineswegs unerheblich. Um in solchen Fällen einwandfreie Resultate zu erhalten, muss entweder, wie in dem oben erwähnten Buche von Bauer und Deiß auf S. 188 angeführt ist, in den nach dem Entwicklungsverfahren verbleibenden unlöslichen Rückstand nach entsprechender Lösung und Vorbehandlung die restliche Schwefelmenge durch Fällung mit Bariumchlorid als Bariumsulfat erfasst oder die zu untersuchende Probe nach dem Ätherverfahren behandelt werden. Beide Wege sind für eine Betriebsmethode umständlich und zeitraubend. Es ist nun naheliegend, den Schwefel durch Verbrennung im Sauerstoffstrom in Schwefeldioxyd überzuführen und dieses in geeigneter Weise zu erfassen. In dieser Richtung sind die Verfahren von Fr. Schmitz[4]), A. Vita[5]) und C. Holthaus[6]) bekannt geworden. Bei diesen Verfahren besteht nicht, wie beim Entwicklungsverfahren, die Gefahr, dass sich bei legierten Stählen ein Teil des Schwefels der Bestimmung entzieht. Wenn sich nun diese Verfahren noch nicht allgemein, weder für legierte noch für unlegierte Stähle, eingebürgert haben, so liegt

[1]) 2. Aufl., S. 214.

[2]) 3. Aufl., Berlin 1922.

[3]) Sydney 1926.

[4]) Stahl u. Eisen **39**, 412 (1919).

[5]) Stahl u. Eisen **40**, 933 (1920).

[6]) Bericht Nr. 41 des Chemikerausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Stahl u. Eisen **44**, 1514 (1924); vergl. diese Ztschrft. **76**, 126 (1929).

der Grund wohl darin, dass sie im Vergleich zu dem Entwicklungsverfahren insofern zu ungenaue Schwefelwerte liefern, als der Mehr- oder Minderverbrauch eines Tropfens der angewendeten Maßflüssigkeit bei der wiederholten Analyse des gleichen Materiales bereits verhältnismäßig grosse Streuungen der Resultate bewirkt. Aus der nachstehenden Tabelle ist der Wirkungswert eines Tropfens (= 0,04 *ccm*) der bei den erwähnten Verfahren in Betracht kommenden Maßflüssigkeiten ersichtlich.

Tabelle.

Methode	Maßflüssigkeit	Wirkungswert eines Tropfens (0,04 *ccm*) der Maßflüssigkeit bei einer Einwage von	
		1 *g*	2 *g*
Fr. Schmitz	0,1 n-Natronlauge Indikator: Phenolphthalein	0,0064 % S	0,0032 % S
A. Vita	0,05 n-Natriumthiosulfatlösung Indikator: Stärkelösung	0,0032 % S	—
C. Holthaus	0,05 n-Natronlauge bezw. 0,05 n-Schwefelsäure Indikator: Methylorange	—	0,0016 % S

Beim Entwicklungsverfahren werden in der Regel 0,05 n-Jodlösung, bezw. 0,05 n-Natriumthiosulfatlösung verwendet. Da hier mit Einwagen von 5 oder 10 *g* gearbeitet wird, beträgt der Wirkungswert eines Tropfens der Maßflüssigkeit 0,00064 % Schwefel oder 0,00032 % Schwefel. Beim Entwicklungsverfahren ist daher der Wirkungswert der Maßflüssigkeit 5 bis 10mal kleiner als die Wirkungswerte der Maßflüssigkeiten, die beim Verbrennungsverfahren in Verwendung stehen, wodurch die Genauigkeit der Schwefelbestimmung nach dem Entwicklungsverfahren 5 bis 10mal grösser ist.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, das wegen der Raschheit seiner Durchführung bestechende Verbrennungsverfahren für die Praxis des Stahlwerkschemikers allgemeiner Anwendung fähig zu machen. Dies

kann nur erreicht werden, wenn der Grad der Genauigkeit der Schwefelbestimmung nach dem Verbrennungsverfahren der gleiche ist wie beim Entwicklungsverfahren. Die grössere Genauigkeit bei letzterem Verfahren ist auf die grosse Einwage zurückzuführen. Eine grössere Einwage als 2 *g* (vorteilhafter ist eine Einwage von 1 *g*) beim Verbrennungsverfahren zu nehmen, ist nicht ratsam, da sonst die Gefahr besteht, dass die schmelzende, zusammensinternde und sich oberflächlich verschlackende Probe unverbrannten Schwefel einschliesst oder Schwefeldioxyd in Blasen zurückhält und so die vollkommene Austreibung des Schwefels verhindert. Der Weg, die Genauigkeit der Schwefelbestimmung nach dem Verbrennungsverfahren durch Vergrösserung der Einwage zu erhöhen, war daher nicht gangbar. Es konnte daher nur der zweite Weg beschritten werden, die Genauigkeit der Bestimmung durch entsprechende Verdünnung der Maßflüssigkeit zu erhöhen. Bei Anwendung der entsprechend verdünnten Maßflüssigkeit und der gebräuchlichen Indikatoren wird jedoch der Farbenumschlag unscharf und der Endpunkt der Titration unsicher, so dass hierdurch auch keine wesentliche Verbesserung erzielt werden kann. Die Beobachtungen und Erfahrungen, die bei den kritischen Nachprüfungen der Verfahren von A. Vita und C. Holthaus gesammelt wurden, bildeten die Veranlassung, nach einem geeigneten Absorptions- oder Fällungsmittel, welches die schweflige Säure rasch und vollkommen erfasst, und nicht, wie bei Holthaus, die Anwendung eines besonders konstruierten Absorptionsgefässes erforderlich macht, und nach einer geeigneten Maßflüssigkeit, die keine besondere Titrierbürette (wie bei Holthaus) erfordert und den Schwefel mit der gleichen Genauigkeit wie beim Entwicklungsverfahren zu ermitteln gestattet, Umschau zu halten. Ein solches Absorptionsmittel, bezw. Fällungsmittel wurde in der Silbernitratlösung gefunden. Leitet man schweflige Säure in neutrale Silbernitratlösung, so entsteht eine weisse krystallinische Fällung von Silbersulfit, während eine der schwefligen Säure äquivalente Menge Salpetersäure in Freiheit gesetzt wird.

$$SO_2 + 2\,AgNO_3 + H_2O = Ag_2SO_3 + 2\,HNO_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad I.$$

Die in Freiheit gesetzte Salpetersäure bildet ein Maß für die schweflige Säure, bezw. den Schwefel und kann durch Titration mit Lauge, unbeschadet des ausgefällten Silbersulfites, ermittelt werden. Etwaige Spuren von Schwefelsäureanhydrid, die bei der Verbrennung entstehen könnten, bilden mit der wässrigen Lösung des Silbernitrates Schwefelsäure.

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad II.$$

Die gebildete Schwefelsäure wird bei der Titration miterfasst. Die Richtigkeit der Analyse wird dadurch nicht beeinflusst, da das Äquivalenzverhältnis unverändert bleibt. Es entspricht nach Gleichung I

1 Mol. SO_2 = 1 At. S = 2 Mol. HNO_3 = 2 Mol. NaOH

und nach Gleichung II

1 Mol. SO_3 = 1 At. S = 1 Mol. H_2SO_4 = 2 Mol. NaOH.

Es zeigen somit 2 Grammäquivalente NaOH in beiden Fällen 1 Grammatom S an.

Zur Titration der in der Silbernitratlösung gebildeten Säuremengen wurde 0,005 n-Natronlauge verwendet. Da ein Tropfen (= 0,04 *ccm*) dieser Lauge bei einer Einwage von 1 *g* .... 0,00032 % S entspricht, wird damit hinsichtlich Genauigkeit der Titration der gleiche Grad erreicht, wie beim Entwicklungsverfahren bei einer Einwage von 10 *g*. Beim Arbeiten mit 0,005 n-Lauge können die gebräuchlichen Indikatoren aus den oben erwähnten Gründen nicht verwendet werden. In vorliegendem Falle hat sich als Indikator das von E. Rupp und R. Loose[1]) in die Maßanalyse eingeführte Methylrot ausserordentlich gut bewährt, das zur Titration von starken Säuren besonders gut geeignet ist. Der Hauptvorzug dieses Indikators liegt in dem ausserordentlich scharfen Umschlag von ganz schwach gelb in rot. Da Methylrot gegen Kohlensäure nicht unempfindlich ist, muss vor der Titration der aus der Silbernitratlösung in Freiheit gesetzten Salpetersäure die Verbrennungskohlensäure vollständig entfernt sein. Die Entfernung der Verbrennungskohlensäure aus der zu titrierenden Flüssigkeit erfolgt verhältnismäßig rasch durch weiteres anhaltendes Durchleiten von Sauerstoff durch die Silbernitratlösung nach erfolgter Verbrennung. Die Dauer des Durchleitens ist abhängig vom C-Gehalt der Probe, so dass die Gesamtdauer der S-Bestimmung von 1%igem Kohlenstoffstahl etwa 4 Minuten und von Roheisen etwa 7 Minuten beträgt.

Der erhöhte Grad von Genauigkeit, der bei der geschilderten Methode erreicht wird, ist lediglich auf die ausserordentlich verdünnte Maßflüssigkeit zurückzuführen, deren Anwendung erst durch Heranziehung von Methylrot als Indikator ermöglicht wurde. Aus dieser Erwägung heraus mussten auch andere Absorptionsmittel für die schweflige Säure brauchbar sein, sofern dieselben bei der Titration Methylrot als Indikator anzuwenden gestatten. In dieser Richtung war es naheliegend,

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **48**, 572 (1909).

Versuche mit Wasserstoffsuperoxydlösung durchzuführen, die ja auch bei den Verfahren von Schmitz und C. Holthaus zur Anwendung kommt, und die gebildete Schwefelsäure mit 0,005 n-Lauge unter Verwendung von Methylrot zu titrieren. Es wurden auch bei diesen Versuchen durchaus einwandfreie Schwefelwerte erhalten.

Die Wasserstoffsuperoxydlösung scheint somit die gleichen Dienste zu leisten wie die Silbernitratlösung. Bei der serienmäßigen Durchführung von Schwefelbestimmungen im laufenden Betriebe bietet aber immerhin die Silbernitratlösung einige Vorteile:

1. Das ausfallende Silbersulfit gewährt einen gewissen Einblick in den sich abspielenden Reaktionsmechanismus und seine Menge bietet einen gewissen Anhaltspunkt hinsichtlich des zu erwartenden Schwefelgehaltes.

2. Die nach Zusatz von Methylrot auf gelb neutralisierte Silbernitratlösung behält ihre Neutralität wochenlang bei, während die nach Zusatz von Methylrot auf gelb neutralisierte Wasserstoffsuperoxydlösung ihre Neutralität nach mehrstündigem Stehen verliert, indem sie rot wird und daher sauer reagiert, vermutlich zufolge Oxydation des Indikators. Nach 24stündigem Stehen ist der Indikator meist völlig zerstört, da er seine Farbkraft verloren hat. Es kann daher von der neutralen Wasserstoffsuperoxydlösung kein grösserer Vorrat hergestellt werden: sie muss vor jeder Versuchsreihe frisch bereitet, bezw. neutralisiert werden.

3. Die Silbernitratlösung kann, wie unten noch näher ausgeführt wird, wiederholt verwendet werden.

Es besteht auch bei Anwendung der vorliegenden Methode die Möglichkeit, die Schwefelbestimmung gleichzeitig mit der C-Bestimmung zu verbinden, indem die Abgase zwecks Absorption der Kohlensäure nach dem Vorgang von Schmitz nach Trocknung durch Natronkalkröhrchen oder nach dem Vorgang von Vita in den Apparat zur volumetrischen C-Bestimmung mit vergrössertem Kropf der Messbürette und entsprechender Vergrösserung der Absorptionspipette geleitet werden. Bei letzterem Vorgang empfiehlt es sich, der neutralen Silbernitratlösung 5 *ccm* 0,005 n-Salpetersäure zuzusetzen, damit die Kohlensäure möglichst rasch und unter Anwendung von tunlichst wenig Sauerstoff ausgetrieben und in die Messbürette übergeführt werden kann.

Gegenüber dem Verfahren von Holthaus hat das vorliegende Verfahren in apparativer Hinsicht den Vorteil, dass an Stelle des Apparates für die Schwefelbestimmung eine einfache Waschflasche und

eine gewöhnliche Bürette tritt. Die Erwartung, dass es möglich sein werde, das Verfahren von Holthaus auch hinsichtlich der C-Bestimmung in apparativer Hinsicht im Anschlusse an das neue Schwefelbestimmungsverfahren derart zu vereinfachen, dass durch Anschaltung einer zweiten, einfachen, mit 50 *ccm* 0,5 n-Natronlauge gefüllten Waschflasche die Kohlensäure der Verbrennungsgase vollständig erfasst werden könnte, hat sich nicht erfüllt, da in der Regel noch zwei weitere mit 0,5 n-Lauge beschickte Waschflaschen Kohlensäure aufgenommen haben. Ein derart kombiniertes Verfahren bietet hinsichtlich der C-Bestimmung gegenüber den bekannten Verfahren keine Vorteile und wurde daher nicht weiter verfolgt.

Das vorliegende Verfahren ist auch für die Schwefelbestimmung in Ferrolegierungen äusserst vorteilhaft. Nur das Ferrochrom macht bei der Verbrennung Schwierigkeiten. Das einzelne Körnchen der Probe überzieht sich bei diesem Material oberflächlich mit einer Oxydschicht, ohne dass es zu einer durchgreifenden Verbrennung oder Schmelzung kommt. Die oberflächlichen Oxydschichten der einzelnen Körnchen verschweissen miteinander, hüllen aber noch unverbranntes Material ein und schliessen es dadurch von der weiteren Verbrennung aus. Um im Falle dieser Legierung den Schwefel vollständig zu erfassen, muss zur vollständigen Verbrennung, die bei möglichst hoher Temperatur (1300° oder höher) vorgenommen wird, ein Zuschlagmittel angewendet und die Einwage auf 0,5 *g* ermäßigt werden. Als Zuschlag haben sich von allen in Betracht gezogenen Mitteln Ferrum reductum in Pulverform und Elektrolyteisen oder ganz weiches Eisen mit möglichst niedrigem Schwefelgehalt, beide in Form von Spänen, am besten bewährt. Man verwendet für 0,5 *g* Ferrochrom 1,5 *g* Zuschlagmittel, indem man die Probe in einem langen, schmalen Porzellanschiffchen (90 × 12 *mm*) mit einem Teil des Zuschlagmittels innig vermischt, bezw. unterschichtet, gleichmäßig ausbreitet und mit dem anderen Teil sorgfältig, besonders an den beiden Enden des Schiffchens, überschichtet. Bei harten Ferrochromsorten (6—10% C) ist die Verbrennungstemperatur möglichst hoch zu halten (nahe dem Erweichungspunkt des Porzellanrohres), um vollkommene Verbrennung des Schwefels zu erreichen. Der Schwefelgehalt des Zuschlagmittels ist durch eine Blindprobe zu ermitteln und bei der Bestimmung zu berücksichtigen.

Auf Grund der vorstehenden Darlegungen gebe ich nachstehende Beschreibung der Methode.

Erforderliche Apparatur:

Die Apparatur ist dieselbe wie bei der gewichtsanalytischen Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennung im Sauerstoffstrom. (Sauerstoffcylinder mit Reduzierventil, Reinigungsvorlage für den Sauerstoff. bestehend aus zwei Waschflaschen mit Kalilauge, Röhrenofen mit Verbrennungsrohr.) An die Reinigungsvorlage für den Sauerstoff schliesst sich jedoch vor Eintritt des Sauerstoffs in das Verbrennungsrohr eine weitere Reinigungsvorlage an, bestehend aus einer Waschflasche mit Kaliumpermanganatlösung (40 *g* auf 1 *l*) oder mit 2,5 %iger Silbernitratlösung, um Schwefeloxyde zurückzuhalten, einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure zum Trocknen des Gases, einem Hartmannröhrchen mit Ätznatronstückchen zum Zurückhalten von etwaigen Schwefelsäuredämpfen und einem Hartmannröhrchen mit Chlorcalcium zum Zurückhalten von Feuchtigkeit. Die Absorptionsvorlage besteht aus einer Waschflasche mit etwa 40 *ccm* neutraler Silbernitratlösung (2,5 %ig) oder neutraler Wasserstoffsuperoxydlösung (3 %ig). Die Mündung des Einleitungsrohres der Waschflasche ist zweckmäßig kugelförmig erweitert und mit 6—9 Öffnungen versehen. (Dm. der Öffnung etwa 1 *mm*.) Das Verbindungsröhrchen, welches das Verbrennungsrohr mit der Absorptionsvorlage verbindet, ist zweckmäßig mindestens 100 *mm* lang und mit einem grösseren Wattepfropfen beschickt, um bei der Verbrennung entstehende und zum Teil flüchtige Metalloxyde zurückzuhalten.

Bereitung der Lösungen:

Neutrale Silbernitratlösung: 25 *g* Silbernitrat in Wasser, welches durch Einleiten von kohlensäurefreiem Sauerstoff von etwa in ihm absorbierter Kohlensäure befreit wurde, lösen, mit 20—25 Tropfen Methylrot versetzen und zu einem Liter verdünnen. Diese Lösung ist meist nicht vollkommen neutral. Sie ist, wenn sauer, rot, wenn neutral oder alkalisch, gelb gefärbt. Die Lösung ist neutral, wenn 40 *ccm* derselben nach Zusatz von 1—2 Tropfen 0,005 n-Salpetersäure deutlich rot werden. Andernfalls muss die Lösung mit 0,005 n-Lauge, bezw. 0,005 n-Säure entsprechend neutralisiert werden.

Die Silbernitratlösung kann wiederholt verwendet werden. Die bei einer Reihe von Proben gebrauchten Lösungen werden jeweils nach beendeter Titration durch ein Faltenfilter in einen Kochkolben filtriert und nach Ansammlung einer grösseren Filtratmenge auf etwa $^2/_3$ des Volumens, entsprechend den bei den einzelnen Titrationen verwendeten Mengen von Spül- und Titrierflüssigkeiten, eingedampft und nach Abkühlung auf Neutralität geprüft.

Neutrale 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung: 100 *ccm* Perhydrol mit 900 *ccm* kohlensäurefreiem Wasser vermischen und nach Zusatz von 20—25 Tropfen Methylrotlösung neutralisieren.

Methylrotlösung: 0,2 *g* Methylrot mit 100 *ccm* 50%igem Alkohol übergiessen und nach 12stündiger Einwirkung filtrieren.

Der Schwefeltiter der 0,005 n-Natronlauge wird zweckmäßig mit Hilfe eines unlegierten Normalstahles empirisch festgestellt.

Ausführung.

1. 1 *g* der im Porzellanschiffchen eingewogenen Probe in das auf 1150—1200° erhitzte und mit Sauerstoff beschickte Verbrennungsrohr einschieben und dieses mit der Absorptionsvorlage verbinden.

2. Die Probe unter Einleiten eines kräftigen Sauerstoffstromes rasch und vollständig verbrennen und die Verbrennungsgase durch die Absorptionsvorlage leiten. Das Einleiten von Sauerstoff nach erfolgter Verbrennung, je nach dem Kohlenstoffgehalt der Probe, 3—6 Minuten lang fortsetzen (bei 1%igem C-Stahl 3 Minuten, bei Roheisen 6 Minuten), um sämtliche Kohlensäure aus der Vorlage auszutreiben.

3. Die Temperatur durch Einschalten von Widerstand (oder durch Ausschalten des elektrischen Stromes) ermäßigen, den Sauerstoffstrom abstellen, das Verbrennungsrohr beim Gasaustritt öffnen und das Schiffchen entfernen.

4. Den Inhalt der Waschflasche nach Abspülen des Einleitungsrohres mit kohlensäurefreiem Wasser mit 0,005 n-Natronlauge auf hellgelb titrieren. (Die Titration ist beendet, wenn zum Schluss derselben der hellorange Farbton in hellgelb übergeht und keine Aufhellung mehr stattfindet.)

Anmerkung.

Bei Schnelldrehstählen und insbesondere bei hochlegierten Chromstählen ist es erforderlich, zur vollständigen Erfassung des Schwefels die Verbrennung bei möglichst hoher Temperatur (1300° und darüber) vorzunehmen.

Zusammenfassung.

Es wird die Ausführung eines Verfahrens zur schnellen und genauen Bestimmung des Schwefels in unlegierten Stahlen, legierten Stählen, Roheisen und auch in Ferrolegierungen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom und anschliessende Titration beschrieben, wobei hinsichtlich Genauigkeit der Titration der gleiche Grad wie beim Entwicklungsverfahren erreicht wird.

Zur jodometrischen Bestimmung des Rhodans.

Von

Alfred Schwicker.

[Eingegangen am 21. Januar 1929.]

E. Rupp und A. Schiedt[1]) lassen Rhodanide in alkalibicarbonathaltiger Lösung durch überschüssiges Jod oxydieren. A. Thiel[2]) verbesserte diese Methode, indem er Rhodanid zunächst in bicarbonathaltiger Lösung mit Jod behandelt, bis die Reaktion:

$$CNS' + 4J_2 + 4H_2O \longrightarrow SO_4'' + 7J' + 8H' + CNJ$$

nach vierstündiger Einwirkung zu Ende gegangen ist. Dann wird mit überschüssiger Salzsäure die in sehr kurzer Zeit verlaufende Reaktion:

$$CNJ + J' \longrightarrow J_2 + CN'$$

hervorgerufen und das unverbrauchte Jod mit Thiosulfat unter Anwendung von Stärke als Indikator zurücktitriert.

Der Endzustand der Reaktion ist also:

$$CNS' + 3J_2 + 4H_2O \longrightarrow SO_4'' + 6J' + 8H' + CN'.$$

Das der Rechnung zu Grunde liegende Äquivalenzverhältnis ist: 1 Rhodan zu 6 Jod.

Diese jodometrische Rhodanbestimmung Thiels ist sehr genau, hat aber den Nachteil übergrosser Zeitdauer. Rascher wird der Reaktionsverlauf (2 Stunden), wenn man statt $NaHCO_3$ mit entsprechender Menge kaltgesättigter Boraxlösung alkalisiert: man vermeidet dabei auch die beim Ansäuern auftretende lästige Kohlensäureentwicklung.

Immerhin bietet diese Modifikation gegenüber dem raschen Verlauf der ausgezeichneten Jodatmethoden von R. Lang[3]) und auch von L. W. Andrews[4]) keinen Gewinn. Versetzt man aber die mit überschüssigem Jod vermischte Rhodanidlösung mit Ammonboratlösung, so erfolgt die Oxydation des Rhodans fast momentan, und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure lässt sich das unverbrauchte Jod unverzüglich mit Thiosulfat zurücktitrieren. Eine Bestimmung beansprucht einige Minuten; die Genauigkeit der Ergebnisse sollen folgende Versuche dartun.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 2191 (1902); vergl. diese Ztschrft. **42**, 413 (1903).

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 2766 (1902); vergl. diese Ztschrft. **56**, 55 (1917).

[3]) Vergl. diese Ztschrft. **67**, 42 (1925/26).

[4]) Vergl. diese Ztschrft. **67**, 42 (1925/26).

Benutzte Lösungen:

1. 0,0167 n-Rhodankaliumlösung (1,617 *g* KCNS im Liter) eingestellt nach Langs Jodatmethode: oxydiert in saurer Lösung mit überschüssigem KJO_3 und nach Zusatz von KJ mit Thiosulfat zurücktitriert.

2. 0,1 n-Thiosulfatlösung, eingestellt auf 0,1 n-Jodatlösung.

3. 0,1 n-Jodlösung, eingestellt auf 0,1 n-Thiosulfatlösung.

4. Etwa n-Ammonboratlösung. Diese wurde in der Weise bereitet, dass man in 170 *ccm* einer 10%igen Ammoniaklösung 20 *g* krystallisierte Borsäure löste und die Lösung zum Liter verdünnte.

Die Arbeitsweise war folgende: Zur 0,1 n-Jodlösung im Überschuss wurde die abgemessene Probe Rhodanlösung gegeben; es wurde mit 5—10 *ccm* n-Ammonboratlösung alkalisiert, nach 1—2 Minuten Einwirkungsdauer mit 10 *ccm* 2 n-Schwefel- oder Salzsäure angesäuert und das unverbrauchte Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung (Stärkelösung als Indikator) zurücktitriert.

1 *ccm* zur Oxydation verbrauchte 0,1 n-Jodlösung = 1 *ccm* 0,0167 n-Rhodanlösung.

Beleganalysen.

I.

0,1 n-Jodlösung	0,0167 n-KCNS-Lösung	Rücktitriert 0,1 n-Thiosulfatlösung	Zur Oxydation verbraucht 0,1 n-Jodlösung
ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*
50	30	19,98	30,02
50	30	19,98	30,02
40	25	15,02	24,98
40	20	20,0	20,0
30	15,2	14,8	15,2
30	15,3	14,7	15,3
25	10,0	15,0	10,0
20	15,0	4,98	15,02
20	10,08	9,93	10,07
15	10,0	5,0	10,0
10	5,72	4,26	5,74
10	5,0	5,0	5,0

II.

Zu 50 *ccm* 0,2 n-Jodlösung wurden 10 *ccm* 0,1 n-Rhodankaliumlösung (9,7 *g* KNS im Liter) gegeben, hierauf 20 *ccm* n-Ammonboratlösung. Nach 2 Minuten mit 20 *ccm* 2 n-H_2SO_4 angesäuert, waren zur Rücktitration des Jodüberschusses 39,98 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung notwendig. Zur Oxydation verbrauchte 0,1 n-Jodlösung = 60,02 *ccm*. Sollwert = 60,0 *ccm*. Zu einer aus 100 *ccm* 0,1 n-Jodatlösung + 3 *g* KJ + 10 *ccm* n-HCl hergestellten Jodlösung wurden 10 *ccm* 0,1 n-KCNS-Lösung und 20 *ccm* n-Ammonboratlösung gegeben, nach 2 Minuten wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Thiosulfat zurücktitriert. Verbraucht wurden 39,96 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung. Verbrauch an Jodlösung: 60,04 *ccm*.

III.

Rhodan, in Jodlösung mit Boraxlösung alkalisiert, wird durch Zusatz von Ammonchlorid in einigen Minuten oxydiert; nach dem Ansäuern ist der Jodüberschuss wie vorhin zurücktitrierbar.

Auch das Alkalisieren mit Ammoniak allein beschleunigt die Oxydation des Rhodans durch Jod, sowie Ammonborat. Der Zusatz von 5—10 *ccm* n-Ammoniaklösung muss aber allmählich, tropfenweise erfolgen, denn der bei Ammonborat angängige Zusatz in einem Guss erzeugt bei Verwendung von Ammoniak allein Abscheidung von Jodstickstoff, der nachher bei der Rücktitration Unsicherheiten veranlasst. Zum Alkalisieren der Jodlösung hat sich Ammonborat besser bewährt. Es soll noch bemerkt werden, dass mit Ammonborat alkalisierte Jodlösung, nach 2 Minuten angesäuert, keine Titeränderung aufwies.

Das beschriebene Alkalisieren mit Ammonborat lässt sich auch bei jodometrischen Bestimmungen anderer Substanzen, wie z. B. phosphoriger Säure, verwenden, worüber Versuche im Gange sind.

Budapest, königl. ung. chemisches Landesinstitut, Januar 1929.

Eine einfache Vorrichtung zur elektrometrischen Titration.

Von

Dr. Alfred Uhl.

Mitteilung der Landwirtschaftlich-chemischen Bundes-Versuchsanstalt Wien.

[Eingegangen am 26. Januar 1929.]

Trotz der immer mehr fortschreitenden Erkenntnis, dass die elektrometrische Titration den Indikatormethoden nicht nur bei dunkel gefärbten Flüssigkeiten bezüglich Genauigkeit und Sicherheit überlegen ist, scheint diese Methode in der Praxis bis jetzt keine sehr grosse Verbreitung

erlangt zu haben, da die für diesen Zweck verwendeten Apparate meist sehr kompliziert und kostspielig sind und zum Teil auch ausser speziellen Fachkenntnissen eine nicht unbeträchtliche praktische Erfahrung auf dem Gebiet der Elektrochemie voraussetzen.

Es hat sich nun gezeigt, dass die von mir[1]) zuerst veröffentlichte, ursprünglich nur für p_H-Messungen gedachte «Zelle» in Verbindung mit einer geeigneten Schaltvorrichtung und einem Galvanometer für alle unter Anwendung einer «Umschlagselektrode» durchführbaren Titrationen sehr geeignet ist. In Betracht kommen also hauptsächlich alle acidimetrischen, viele oxydimetrische Titrationen, sowie die Halogenbestimmung.

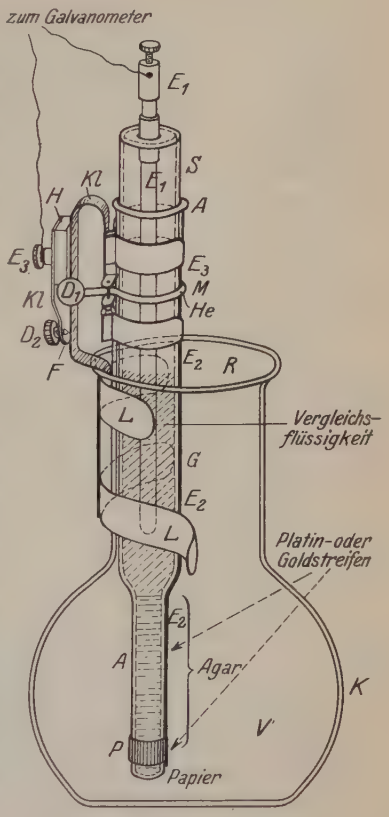


Abb. 16.

Der Apparat besteht, wie aus der Abb. 16 hervorgeht, aus einem unten verjüngten Glasrohr, das einen eingebrannten Platinring P trägt, von dem ein schmaler Platinstreifen E_2 bis an das obere Ende des Glasrohres läuft. Eine einfache Hebelvorrichtung He bewirkt durch sanften Federdruck bei M die leitende Verbindung dieses Platinstreifens PE_2 mit der metallenen Klammer Kl. Letztere trägt das Hartgummistück H mit der von der Klammer isolierten Blattfeder F, auf welcher die Klemme E_3 und der Druckknopf D_2 befestigt sind. Drückt man D_2 an die Klammer Kl an, so wird eine leitende Verbindung vom Platinstreifen PE_2 über M, He, Kl, D_2 mit Klemme E_3 hergestellt, welch letztere durch ein Kabel mit der einen Klemme eines einfachen Zeigergalvanometers verbunden ist. Eine zweite Elektrode, bestehend aus einem platinierten Stab, der oben eine Klemme E_1 trägt,

[1]) Fortschritte d. Landw. **2**, 516 (1928).

ist in dem, in das Rohr eingeschliffenen Stopfen S befestigt und wird dauernd mit der zweiten Klemme des Galvanometers verbunden.

Der untere, verjüngte Teil des Glasrohres wird zunächst mit einem mit gesättigter Kaliumchloridlösung getränkten, etwa 7—8 *mm* dicken, mittels eines Glasstabes festgestampften Papierpfropfens am unteren Ende verschlossen und nach Weggiessen der herausquellenden KCl-Lösung mit einer heissen Agarlösung [1]) bis zur Erweiterung gefüllt: mit dem Abkühlen ist die Präparation beendet.

Man füllt den oberen Teil des Rohres mit einer geeigneten «Vergleichslösung» und setzt den Stopfen S mit der Elektrode auf. Nunmehr nimmt man die Klammer Kl in die linke Hand, drückt den Knopf D_1 der Hebelvorrichtung He nieder und schiebt das Glasrohr von oben in die Klammer ein, wobei der Platinstreifen sich in dem Spalt zwischen der Klammer befinden muss. Lässt man nun D_1 los, so wird bei M der Kontakt hergestellt.

Man bringt nun in einen gewöhnlichen Titrierkolben K die zu titrierende Flüssigkeit V mit allfälligen Zusätzen, fasst mit der rechten Hand das in der Klammer befestigte Rohr, mit der linken den Teil HF der Klammer und zieht die beiden auseinander; dadurch wird zwischen dem Glasrohr und den an HF befestigten Lappen LL ein breiter Spalt frei, welcher es gestattet, den Teil LL der Klammer über den Rand R des Kolbens K zu schieben. Lässt man jetzt los, so wird das Rohr durch die federnde Klammer Kl mittels der Lappen LL an der Glaswand in sicherer Weise festgehalten, während auf der anderen Seite genügend viel Raum R zum Einführen der Bürettenspitze zur Verfügung steht. Nach Anschluss der Leitungen zum Galvanometer bei E_1 und E_3 kann mit der Titration begonnen werden. Man umfasst den Hals des Kolbens mit 3 Fingern und drückt mit dem 4. Finger nach jedem Titerzusatz k u r z den Knopf D_2, während man gleichzeitig den Zeiger des Galvanometers beobachtet. Bei jedem Stromschluss weist der Zeiger einen Ausschlag auf, der bei der Annäherung an den Titrationsendpunkt immer kleiner wird, so dass man bei einiger Übung schon aus der Art des Ausschlages die ungefähre Lage des Endpunktes voraussehen kann. Beim Endpunkt selbst bleibt das Galvanometer entweder stromlos oder es beginnt (wegen der grossen Empfindlichkeit der Methode) bereits nach der anderen Seite des Nullpunktes auszuschlagen. Nach beendeter

[1]) 3 *g* Agar in Pulverform + 40 *g* KCl + etwa 100 *ccm* Wasser bis zur Lösung gekocht.

Titration hebt man die Klammer durch einfaches Auseinanderziehen vom Kolben K ab, spült den unteren Teil des Rohres mit Wasser (oder auch Alkohol) ab und kann sofort die Titration im nächsten Kolben beginnen.

Als «Vergleichslösung» verwendet man am einfachsten eine austitrierte Lösung der gleichen Titrationsart. Für Säure-Laugentitrationen kann man auch eine passende, nach Art einer Urtiterlösung definierte «Pufferlösung» verwenden. Will man Halogene titrieren, so müssen die Elektroden galvanisch versilbert werden, und es muss bei der Herstellung der Diaphragmen natürlich statt des Kaliumchlorids z. B. chlorfreies Kaliumnitrat verwendet werden.

Die praktische Brauchbarkeit der oben beschriebenen gesetzlich geschützten Anordnung wurde von mir zusammen mit anderen Herren des hiesigen Institutes an einer grossen Zahl von Handelsmustern bei der Bestimmung des Säuregehaltes mittels Chinhydrons erprobt. Die Ergebnisse, insbesondere bei der Untersuchung des Weines und der weinsäurehaltigen Rohprodukte werden in einer besonderen Arbeit mitgeteilt werden.

Der Apparat, dessen Handhabung in Wirklichkeit viel einfacher ist, als die hier gegebene Schilderung erkennen lässt, ist bei der Firma W. J. Rohrbecks Nachfolger, Wien, 5, Wehrgasse 18, erhältlich.

Eine mikrochemische Farbreaktion auf Schwefel.

Von

E. Grünsteidl.

Aus dem Laboratorium des technologischen Institutes der Hochschule für Welthandel, Wien.

[Eingegangen am 28. Januar 1929.]

Zum Nachweis kleinster Mengen von Schwefel oder dessen Verbindungen sind bis jetzt namentlich folgende Methoden vorgeschlagen worden: Die Bestimmung der Krystallform durch Lösen von Substanz in Schwefelkohlenstoff und Abdunsten eines Tropfens auf dem Objektträger[1]), Nachweis mit der «Bleiseide», Fällung als Calciumsulfat oder als Cäsiumalaun, nachdem man die Sulfide, Sulfite oder Thiosulfate durch Schmelzen mit Soda-Salpeter oder mittels rauchender Salpetersäure in

[1]) Nach J. Donau, Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie (9. Band des Handbuchs der mikroskopischen Technik) Stuttgart 1913.

Sulfate übergeführt hat[1]) oder nach F. Emich[2]) durch Oxydation mit Salpetersäure zu Schwefelsäure in der Capillare und Fällung von Bariumsulfat unter dem Mikroskop, wohl der empfindlichste Schwefelnachweis.

Im folgenden sei eine vorläufige Mitteilung über eine Farbreaktion auf Schwefel gemacht. Sie beruht auf der Überführung des Schwefels durch Kochen mit Alkalilauge in Sulfid, Eindampfen desselben mit Cyankaliumlösung und Nachweis des gebildeten Thiocyanates mit Ferrichlorid. Es gelingt mit dieser Methode nicht nur, elementaren Schwefel, sondern auch gebundenen zu erkennen. So kann man den Schwefel in verschiedenen Sulfiden, in Hornsubstanz, in Eidotter und in Eierteigwaren nachweisen. Es ist z. B. möglich in einem Horngegenstand ohne äusserlich sichtbare Verletzung durch Einhalten in die Reagenzien bei den einzelnen Operationen den Schwefel und somit die Echtheit der Ware nachzuweisen.

Inwieweit anorganisch und organisch gebundener Schwefel nachgewiesen werden kann, ist ebenso wie die Prüfung der Anwendbarkeit der Methode auf die Untersuchung von Eierteigwaren und die Unterscheidung von Viscoseseide von den anderen Kunstseidearten Gegenstand weiterer Versuche.

Der Nachweis wird in folgender Weise vorgenommen:

Man gibt von der zu untersuchenden Substanz einige *mg* auf einen Objektträger aus Opalglas oder in einen kleinen Porzellantiegel und setzt einige Tropfen Natronlauge zu. Es wird dann über einer kleinen Flamme (Mikrobrenner) vorsichtig eingedampft und die Operation nach Zusatz einiger Tropfen 0,1 %iger Cyankaliumlösung wiederholt. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach Zusatz einer stark verdünnten Ferrichloridlösung ist die Anwesenheit von Schwefel an einer deutlichen Rotfärbung zu erkennen. Zum Ansäuern darf man keine Salzsäure verwenden, da eine zu starke Konzentration derselben die Dissoziation der Ferrichloridmoleküle zurückdrängt und die intensiv gelbe Färbung der undissoziierten $FeCl_3$-Moleküle die Empfindlichkeit der Reaktion bedeutend herabsetzt. Als untere Empfindlichkeitsgrenze wurde in einer Versuchsreihe 0,005 *mg* bestimmt.

[1]) Nach J. Donau. Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie (9. Band des Handbuchs der mikroskopischen Technik) Stuttgart 1913.

[2]) Diese Ztschrft. **56**, 10 (1917).

Über einige Reaktionen der primären Arsine.

Von

S. S. Nametkin und **Wssewolod Nekrassow**, Moskau.

[Eingegangen am 28. Januar 1929.]

Bei verschiedenen Versuchen mit Arsenverbindungen wurde uns die Notwendigkeit klar, irgend welche Reaktionen zu finden, um Spuren von primären Chlorarsinen in Wasser und Alkohol bei Gegenwart von anderen organischen Verbindungen nachzuweisen. In der Literatur ist diese Frage gar nicht berührt.

Die Versuche wurden mit Methyldichlorarsin, $CH_3 . AsCl_2$, Äthyldichlorarsin, $C_2H_5 . AsCl_2$, β-Chlorvinyldichlorarsin, $Cl.CH = CH.AsCl_2$ und Phenyldichlorarsin, $C_6H_5 . AsCl_2$, ausgeführt. Die zwei ersten Arsine sind in Wasser leicht löslich, die beiden anderen — viel weniger (nur etwa 0,5 *g* auf 1 *l*). Die wässrigen Arsinlösungen, von der Konzentration 1 *g* auf 1 *l* und weniger, zeigen keinen charakteristischen Geruch, nur die $Cl . CH = CH . AsCl_2$-Lösung riecht leicht nach Geranium. Alle Lösungen sind hydrolysiert, zeigen eine saure Reaktion, entfärben sofort Bromwasser und Permanganatlösung; $AgNO_3$ liefert AgCl-Niederschlag und ammoniakalische Silberlösung eine Fällung von metallischem Silber. Alle diese Reaktionen sind jedoch in keinem Falle spezifische.

Es ist längst bekannt[1]), dass die Chlorarsine bei Einwirkung von Na_2S in Arsinsulfide von Typus $R . AsS$ übergehen. Unsere Versuche haben gezeigt, dass die betreffende Reaktion auch bei Wirkung von H_2S auf wässrige Arsinlösungen nach der Gleichung:

$$R . AsCl_2 + H_2S = 2\,HCl + R . AsS,$$

selbst bei geringster Konzentration der angreifenden Stoffe in wenigen Sekunden verläuft. Da die Arsinsulfide in Wasser fast unlöslich sind, konnte man diese Reaktion für analytische Zwecke anwenden.

Versuche in wässrigen Lösungen.

Zu diesen Untersuchungen wurden Lösungen von der Konzentration 1 *g* auf 1 *l* (0,001) — für $CH_3 . AsCl_2$ und $C_2H_5 . AsCl_2$, und 0,5 *g* auf 1 *l* (0,0005) — für $Cl . CH = CH . AsCl_2$ und $C_6H_5 . AsCl_2$ benutzt.

[1]) A. Baeyer, Ann. der Chem. **107**, 279 (1858); A. Michaelis und C. Schulte, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1952 (1882).

Ferner wurden diese Lösungen mit Wasser bis zu einem bestimmten Volumen verdünnt. Bei allen Versuchen fügt man zu 1 *ccm* der Arsinlösung 2—3 Tropfen von Schwefelwasserstoffwasser. Bei hohen Konzentrationen der Arsine (d. h. 0,001 und 0,0005) tritt sofort eine weisse Opalescenz auf; bei noch höheren Konzentrationen bildet sich ein weisser Niederschlag, den man mit Äther leicht extrahieren kann.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist aus der Tabelle I ersichtlich.

Tabelle I.

Substanz	Konzentration der Lösung	Charakter der Reaktion mit H_2S
Methyldichlorarsin $CH_3 . AsCl_2$	0,001 (1 *g/l*)	Augenblicklich Trübung.
	0,0001	.. ..
	0,00005	Deutliche Trübung.
	0,00002	Nach 0,5—1 Minuten deutliche Opalescenz.
	0,00001	Fast unsichtbar.
Äthyldichlorarsin $C_2H_5 . AsCl_2$	0,001	Augenblicklich Trübung.
	0,0001	Deutliche Trübung.
	0,00005	.. ..
	0,00002	Nach einer Minute deutliche Opalescenz.
	0,00001	Fast unsichtbar.
β-Chlorvinyldichlorarsin $Cl . CH : CH . AsCl_2$	0,005	Sofort deutliche Reaktion.
	0,0001	Deutliche Trübung.
	0,00005	Nach einer Minute deutliche Opalescenz.
	0,00003	Grenze der Reaktion.
	0,00001	Fast unsichtbar.
Phenyldichlorarsin $C_6H_5 . AsCl_2$	0,0005	Deutliche Reaktion.
	0,0001	Nach einer Minute ziemlich deutliche Opalescenz.
	0,00005	Grenze der Reaktion.
	0,00003	Fast unsichtbar.

Bei erheblich verdünnten Lösungen wird die auftretende Opalescenz am leichtesten beobachtet, wenn man das Probierröhrchen auf dunklem Grunde betrachtet. Da zu einer klaren Reaktion 1 *ccm* Flüssigkeit

genügt, so kann man auf diesem Wege die Gegenwart von 0,02—0,05 *mg* des primären Chlorarsins nachweisen[1]). (Im Fall des Chlorvinyldichlorarsins ruft ein Überschuss von H_2S das Auflösen des gebildeten Sulfids hervor).

Die als Reagens angewendete fast gesättigte wässrige H_2S-Lösung wird beim Stehen rasch milchig, wobei der ausgefällte Schwefel sehr schwer abfiltrierbar ist. Die filtrierte Lösung ist nur einige Tage haltbar, wird allmählich trüb und nach 10—15 Tagen zersetzt sich der aufgelöste H_2S völlig.

Es erwies sich aber, dass die Zugabe von Spuren von H_2SO_4 (bezw. HCl) zu dem frisch bereiteten H_2S-Wasser bewirkt, dass sich der abgeschiedene S sehr leicht abfiltrieren lässt; die erhaltene durchsichtige stabilisierte Lösung wird nicht wieder trüb und lässt sich sehr lange (mehrere Monate) aufbewahren.

Versuche in alkoholischen Lösungen.

Alle vier oben erwähnten Arsine sind in Äthylalkohol leicht löslich. Als Reagens wurde die fast gesättigte H_2S-Lösung in 96%igem Alkohol angewendet. Eine solche Lösung ist ziemlich lange haltbar, beginnt aber bald einen Mercaptangeruch zu zeigen. Im übrigen blieb die Technik der Versuche dieselbe, wie in denen mit wässrigen Lösungen.

Die Resultate sind in der Tabelle II angegeben.

Aus den Tabellen I und II ist ersichtlich, dass die Reaktionsempfindlichkeit in wässrigen Lösungen viel grösser ist, als in alkoholischen. Das gebildete Sulfid scheidet sich aus Wasser als amorpher Niederschlag, aus Alkohol aber in schönen Krystallen ab. Endlich ist die Änderung der Reaktionsempfindlickeit beim Übergang von $CH_3 . AsCl_2$ zu $C_6H_5 . AsCl_2$ in wässrigen und alkoholischen Lösungen direkt umgekehrt.

Verhalten der Arsinlösungen gegen Metallsalze.

Die oben erwähnte Reaktion der primären Arsine in wässrigen Lösungen ist bei ihrer grossen Empfindlichkeit eine recht spezifische; sie gibt aber keine Möglichkeit, zu bestimmen, was für ein primäres Chlorarsin in der betreffenden Lösung vorhanden ist. Da wir auch dieses Problem nach Möglichkeit lösen wollten, untersuchten wir das Verhalten verdünnter Arsinlösungen gegen einige Metallsalze. Alle untersuchten

[1]) Kürzlich hat einer von uns [W. Nekrassow, zusammen mit A. Nekrassow, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **61**, 1816 (1928)] das β-Chloräthyldichlorarsin, $Cl . CH_2 . CH_2AsCl_2$, beschrieben, das auch eine analoge Reaktion zeigt.

Salzlösungen, nämlich: $FeSO_4$ $FeCl_3$, $ZnSO_4$, $NiSO_4$, $Co(NO_3)_2$, K_2CrO_4, $CuSO_4$, $CdSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $HgCl_2$ und $SnCl_2$ — haben keine merkliche Änderung gezeigt. Dagegen ist die Reaktion der Arsine mit Quecksilberoxydulsalzen sehr interessant.

Tabelle II.

Substanz	Konzentration der Lösung	Charakter der Reaktion
Methyldichlorarsin $CH_3 . AsCl_2$	0,005	Deutliche Trübung, die nach einigen Min. verschwindet. Am Boden scheiden sich Krystalle aus.
	0,002	Dasselbe, aber weniger deutlich.
	0,001	Grenze der Reaktion.
	0,0005	Unsichtbar.
Äthyldichlorarsin $C_2H_5 . AsCl_2$	0,005	Ganz deutliche Reaktion.
	0,002	.. .. ..
	0,001	Grenze der Reaktion.
	0,0005	Unsichtbar.
β-Chlorvinyl-dichlorarsin $Cl . CH : CH . AsCl_2$	0,005	Deutliche Reaktion.
	0,002	.. ..
	0,001	Nach einer Minute ziemlich deutliche Trübung.
	0,0005	Unsichtbar.
Phenyldichlorarsin $C_6H_5 . AsCl_2$	0,001	Nach 10 Minuten scheiden sich Krystalle ab; nach einer Stunde durchdringen sie das gesamte Flüssigkeitsvolum.
	0,0005	Deutliche Reaktion nach 30 bis 40 Minuten.

Setzt man zu verdünnten Arsinlösungen (Konz. 0,001) eine Lösung von Mercuronitrat hinzu, so fällt sofort ein Niederschlag von Kalomel aus, der in manchen Fällen seine normale Art behält, in anderen aber (wegen seiner Reduktion bis zum metallischen Hg) eine mehr oder weniger graue Farbe zeigt. Der allgemeine Charakter der Reaktion ist dabei so verschieden (siehe Tabelle III), dass man schon nach

dem äusseren Aussehen des Niederschlages sicher bestimmen kann, welches Arsin sich in Lösung befindet.

Tabelle III.

Substanz	Charakter der Reaktion mit $HgNO_3$
Methyldichlorarsin . .	Dunkelgrauer Niederschlag von metallischem Quecksilber.
Äthyldichlorarsin . . .	Weisser Niederschlag, der nach wenigen Sekunden dunkelgrau wird.
β-Chlorvinyldichlorarsin	Weisser Niederschlag, der nach 12 Stunden von der Oberfläche an grau wird.
Phenyldichlorarsin . .	Weisser Niederschlag.

Da die Schwärzung des Niederschlages von einer Oxydation des Arsins begleitet ist, so wird CH_3AsCl_2 am leichtesten, und $C_6H_5AsCl_2$ am schwersten zu der entsprechenden Arsinsäure oxydiert. Dasselbe wurde, aber weniger scharf, auch bei Anwendung von Hg_2SO_4 beobachtet. Beim Erwärmen tritt das langsame Grauwerden des Niederschlages auch im Falle des $Cl.CH:CH.AsCl_2$ und $C_6H_5AsCl_2$ auf.

Bei allen Reaktionen mit Salzen bedienten wir uns der wässrigen Arsinlösungen von der Konzentration 0,001—0,0005. Mercuronitrat liefert eine ganz deutliche Reaktion auch mit Lösungen von der Konzentration 0,0001—0,00005, jedoch bildet sich der Niederschlag dabei nicht so geschwind und der Unterschied seiner Färbung ist nicht so scharf.

(Es empfiehlt sich die $HgNO_3$-Lösung mit Salpetersäure anzusäuren, um ihre Hydrolyse zu vermeiden[1]).

Somit erwies sich, dass die Empfindlichkeit der $HgNO_3$-Reaktion geringer ist, als die der H_2S-Reaktion. Im Gegensatz zu der letzteren jedoch lässt die $HgNO_3$-Reaktion das eine Arsin von dem anderen unterscheiden.

Die Arbeit wurde im Jahre 1925 ausgeführt, aber bis heute nicht veröffentlicht.

[1]) Einige $HgNO_3$-Präparate gaben mit CH_3AsCl_2-Lösungen einen gelben Niederschlag, der nur langsam grau wurde. Es ist uns nicht gelungen, den Grund dieser Erscheinung festzustellen.

Bestimmung des Vanadiums im Stahl.

Von

I. Kassler.

Mitteilungen aus dem Laboratorium der Poldihütte in Kladno.

[Eingegangen am 28. Januar 1929.]

Mit der Zunahme der Verwendung des Vanadiums zur Erzeugung von hochwertigen Stählen wurden auch die analytischen Methoden zur Bestimmung desselben vervollkommnet, und die Literatur über dieses Element wurde immer reichhaltiger.

Die nachstehende Abhandlung soll keinen Überblick oder eine Kritik der bisher angewendeten Methoden geben, sondern es soll eine genaue Bestimmung des Vanadiums, die sich praktisch bewährt hat, beschrieben und empfohlen werden.

Kurze Beschreibung der Methode.

Der Stahl wird mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme behandelt, wobei der grösste Teil des Vanadiums ungelöst bleibt. Der in Lösung gegangene geringe Anteil desselben wird in der Wärme durch Schütteln mit in Wasser aufgeschlämmtem Zinkoxyd ausgefällt und gemeinsam mit dem ungelösten Teil abfiltriert. Durch diese halbstündige Vorbehandlung des Stahles werden etwa 94 bis 99% des Eisens entfernt, die Ätherтrennung wird dadurch umgangen. Nach Abscheiden des Wolframs als Wolframsäure wird die Vanadinsäure und die allenfalls vorhandene Molybdänsäure durch eine konzentrierte Natronlauge extrahiert. Im weiteren Verlauf wird die Vanadinsäure mit Manganchlorür gefällt und das gebildete Manganvanadat sofort nach der Fällung filtriert. Dasselbe wird hierauf auf dem Filter gelöst und die Lösung, nach Reduktion der Vanadinsäure, mit Permanganat titriert. Im Filtrate des Manganvanadats kann das Molybdän durch Schwefelwasserstoff in schwach saurer Lösung gefällt werden.

Die Arbeit wurde in 4 Gruppen gegliedert, welche nachstehend beschrieben werden:

1. Entfernung der Hauptmenge des Eisens.
2. Lösen des Rückstandes und Abscheidung des Wolframs als Wolframsäure.
3. Extraktion mit Natronlauge.
4. Trennung des Vanadiums vom Molybdän durch Fällung der Vanadinsäure mit Manganchlorür.

Zu 1. Wenn man Stahl oder Roheisen mit verdünnter Salzsäure (D 1,12) oder mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) in der Wärme

behandelt, bleibt der grösste Teil des Vanadiums ungelöst. Die erste Bestimmung des Vanadiums, die auf dieser Eigenschaft beruht, veröffentlichte E. Riley[1]) im Jahre 1864. Riley bestimmte auf diese Weise den Vanadingehalt im Roheisen. Auf dieselbe Eigenschaft gründet sich eine Vanadiumbestimmung im Roheisen, die im Lehrbuch von R. Fresenius[2]) enthalten ist. Auch E. de Mille Campbell und E. Le Grand Woodhams[3]), sowie P. Slavik[4]) gingen bei der Vanadiumbestimmung im Stahl von dieser Vorbehandlung aus. Die Nachprüfung der Unlöslichkeit des Vanadiums in verdünnter Schwefelsäure oder in verdünnter Salzsäure ergab im unlöslichen Rückstand einen Vanadiumgehalt von nur 80—90% auf das vorhandene Gesamtvanadium bezogen. Der Rest des Vanadiums ging in Lösung. Slavik fällte dann nach dem Neutralisieren mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd den in Lösung gegangenen Anteil des Vanadiums durch 15 Minuten langes Kochen mit wasserhaltigem Zinkoxydhydrat. In vorliegender Arbeit wurde in Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd bei etwa 60°[5]) in geringem Überschuss zugesetzt und etwa 1 Minute geschüttelt, wobei der in Lösung gegangene Anteil des Vanadiums und die geringen Mengen des vorhandenen Eisenoxyds quantitativ ausfielen.

Die Menge des Eisens, die beim abfiltrierten Vanadium verblieb, schwankte bei der angewendeten Einwage (3,75 *g*) von 0,05 bis 0,25 *g* und war bei unlegierten Stählen am niedrigsten, bei Schnelldrehstählen infolge vorhandener Doppelcarbide des Eisens mit Chrom und Wolfram am höchsten (etwa 0,25 *g*).

Zu 2. Der abfiltrierte Rückstand, der das gesamte Vanadium enthielt, wurde in Salzsäure von der Dichte 1,12 gelöst und mit konzentrierter Salpetersäure[6]) oxydiert. Hierbei schied sich das vorhandene Wolfram als Wolframsäure ab. Die abfiltrierte Wolframsäure hielt geringe Mengen Vanadinsäure zurück, welche für eine genaue Vanadiumbestimmung nicht vernachlässigt werden durften. Die Bestimmung derselben erfolgte bei den in Betracht kommenden geringen Mengen von 0,01—0,04% am einfachsten und genauesten colorimetrisch.

1) Journ. of Chem. Soc. (London) **2**, 21 (1864).
2) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., II, S. 448.
3) Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 1233, (1908); vergl. diese Ztschrft. **51**, 254 (1912).
4) Chem. Ztg. **31**, 648 (1910); vergl. diese Ztschrft. **51**, 256 (1912).
5) Die Fällungstemperatur von etwa 60° C ist notwendig, da bei gewöhnlicher Temperatur Spuren Vanadium unausgefällt bleiben.
6) Eine Oxydation mit Kaliumchlorat war ungünstig, da in diesem Falle geringe Mengen MoO_3 mit der Wolframsäure abgeschieden wurden.

Zu 3. Um die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen die Extraktion des Vanadiums mit Natronlauge bei Gegenwart von Eisen erfolgt, wurde eine grössere Menge von Extraktionen durchgeführt, bei denen die Menge des Eisenoxyds, der Vanadinsäure und des angewendeten Ätznatrons geändert wurde. Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt:

In ein Becherglas wurden das Eisen als Ferrisulfat und die Vanadinsäure in Schwefelsäure gelöst eingebracht, die Lösung wurde zum Kochen erhitzt, mit Natronlauge neutralisiert und die heisse Lösung in eine Porzellanschale gegossen, in welcher sich heisse Natronlauge befand. Nach kurzem Aufkochen wurde die Fällung in einen Halbliter-Messkolben gebracht und nach dem Abkühlen und Auffüllen filtriert. 250 *ccm* des Filtrates wurden, nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Oxydieren der organischen Substanz mit etwas $KMnO_4$-Lösung, mit schwefliger Säure reduziert; das Vanadiumtetroxyd wurde in bekannter Weise titriert. Eine Leerprobe wurde in Abzug gebracht.

Angewendet Fe	Angewendet V	NaOH für d. Extr.	Gefunden V	Fehler
g	*g*	*g*[1])	*g*	*g*
4	0,06	40	0,052	— 0,008
2	0,06	40	0,056	— 0,004
1	0,06	40	0,0582	— 0,0018
0,5	0,06	40	0,0592	— 0,0008
0,25	0,06	40	0,060	± 0

Angewendet Fe	Angewendet V	NaOH für d. Extr.	Gefunden V	Fehler
g	*g*	*g*	*g*	*g*
4	0,03	40	0,0252	— 0,0048
2	0,03	40	0,0285	— 0,0015
1	0,03	40	0,0294	— 0,0006
0,5	0,03	40	0,030	± 0
0,25	0,03	40	0,030	± 0

[1]) Bei Anwendung von 60 *g* und 100 *g* NaOH für die Extraktion und Auffüllen auf 1 *l* wurden etwas bessere Resultate erzielt; der Ausgangswert an Vanadium wurde jedoch bei Anwendung von mehr als 1 *g* Fe nicht erreicht.

Die Mengen von 0,03 und 0,06 *g* Vanadium kommen in der Stahlanalyse sehr häufig vor, da diese Mengen bei 4 *g* Einwage 0,75 %, bezw. 1,5 % V entsprechen. Entfernt man die Eisenmenge von 4 *g* durch Ausäthern oder verringert sie durch das hier beschriebene Verfahren auf höchstens 0,25 *g*, so wird eine quantitative Vanadium-Extraktion dadurch erreicht. Anders liegen die Verhältnisse jedoch, wenn man 2 *g*, 3 *g* oder gar 4 *g* Eisen mit Ätznatron ausfällt. Es müssen hierbei, wie aus obigen Zusammenstellungen hervorgeht, unbedingt Vanadiumverluste entstehen, die selbst durch eine doppelte Fällung nicht ganz vermieden werden können. Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse, wenn man weniger Äznatron anwendet, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

Angewendet Fe	Angewendet V	NaOH für d. Extr.	Gefunden V	Fehler
g	*g*	*g*	*g*	*g*
4	0,06	16	0,035	— 0,025
2	0,06	16	0,048	— 0,012
1	0,06	16	0,056	— 0,004
0,5	0,06	16	0,0585	— 0,0015
0,25	0,06	16	0,06	± 0

C. Svensson[1]) bestimmte das Vanadium im Stahl durch Extraktion von 4 *g* Stahl mit 10 *g* Ätznatron. Dass diese Extraktion zu falschen Werten führen muss, wurde schon vielfach erörtert[2]) und geht auch aus vorstehender Analysentafel klar hervor. A. Fölsner[3]) kam durch Anwendung von grösseren Ätznatronmengen den wirklichen Werten viel näher. Aber auch hier muss bei 3 *g* Stahl, von denen er ausging, ein geringer Vanadiumverlust dadurch entstehen, dass bei so grossen Eisenhydroxydmengen Vanadinsäure «mitgerissen» wird. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man nach gründlichem Auswaschen des Eisenhydroxydniederschlages die Fällung des Eisens wiederholt, wobei man im Filtrat des neuerlich herausgefällten Eisenhydroxyds eine deutliche Vanadiumreaktion erhält.

[1]) Stahl u. Eisen **28**, 853 (1908); vergl. diese Ztschrft. **48**, 776 (1909).

[2]) A. Fölsner, Stahl u. Eisen **47**, 28 (1927); H. Briefs, Stahl u. Eisen **42**, 775 (1922); vergl. diese Ztschrft. **62**, 70 (1923); F. Fettweis, Stahl u. Eisen **34**, 274 (1914); vergl. diese Ztschrft. **54**, 114 (1915).

[3]) a. a. O.

Bei der beschriebenen Methode beträgt der Eisengehalt der Lösung vor der Fällung mit Natronlauge höchstens 0,25 *g*, entspricht somit den Anforderungen einer quantitativen Vanadium-Extraktion. Sinkt der Eisengehalt der Lösung unter 0,1 *g* wie dies bei leichtlegierten und unlegierten Stählen nach dem beschriebenen Verfahren der Fall ist, so kann es bei chromhaltigen Stählen vorkommen, dass ein geringer Teil des Chroms mit Natronlauge nicht ausfällt, mit dem Vanadium in Lösung geht, und im weiteren Verlauf der Analyse stört. Um diesem Übelstand abzuhelfen, wurde bei leichtlegierten und unlegierten Stählen [1]) vor der Extraktion des Vanadiums 1 *g* Eisenchlorid = etwa 0,2 *g* Fe zugesetzt. Es fällt dann genügend Eisenhydroxyd mit Natronlauge aus und das Chromhydroxyd fällt quantitativ mit. In Schnelldrehstählen ist der Eisengehalt der vanadiumhaltigen Lösung vor der Laugentrennung immer etwa 0,2 bis 0,25 *g*. Bei diesen Stählen fällt das Chrom auch ohne Zusatz von Eisenchlorid quantitativ aus.

Zu 4. Die Vanadinsäure und die Molybdänsäure befinden sich nun im Filtrat des Eisenhydroxyds als Alkalisalze neben grossen Mengen von Natriumchlorid und Ätznatron. Durch die nun folgende Fällung der Vanadinsäure mit Manganchlorür wird dieselbe von dem grossen Ballast der überschüssigen Salze befreit und ausserdem eine quantitative Trennung vom Molybdän bewirkt.

Die Bestimmung des Vanadiums durch Fällung mit Manganchlorür stammt von A. Carnot [2]). Derselbe führte die Fällung in schwach ammoniakalischer Lösung durch, kochte 2 bis 3 Minuten, verstopfte den Kolben und liess abkühlen. Carnot brachte dann den Niederschlag zur Wägung. Anders liegen die Verhältnisse, wenn man den Niederschlag nicht wägen, sondern das Vanadium in demselben maßanalytisch bestimmen will. In diesem Falle kann man in stark ammoniakalischer Lösung und mit einem Überschuss von Manganchlorür arbeiten, da geringe Mengen mitfallender Manganhydroxyde unschädlich sind.

Svensson [3]) lässt den gefällten Niederschlag über Nacht stehen. Fölsner [4]) filtriert 3 Stunden nach vollzogener Fällung. Beim beschriebenen Verfahren wird in stark ammoniakalischer Lösung mit 10 *g* Mangansalz in der Kochhitze gefällt, abgekühlt und sofort filtriert.

[1]) Um die Durchführung der Vanadiumbestimmung nicht von einer vorherigen Chrombestimmung abhängig zu machen, wurde nicht nur bei allen leichtlegierten, sondern auch bei unlegierten Stählen 1 *g* Eisenchlorid zugesetzt.

[2]) Compt. rend. **104**. 1850 (1887); vergl. diese Ztschrft. **32**, 220 (1893).

[3]) a. a. O.

[4]) a. a. O.

Es ist einfacher, den Niederschlag von Manganvanadat auf dem Filter mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd zu lösen, statt ihn zu veraschen. Die Lösung lässt man in den Fällungskolben laufen und kann gleich nach kurzem Auskochen des Wasserstoffsuperoxyds die Vanadinsäure mit schwefliger Säure reduzieren.

Es folgt nun zusammenhängend die Beschreibung der Vanadiumbestimmung im Stahl, wobei übersichtshalber die 4 Gruppen der Voruntersuchung durch Absätze kenntlich gemacht wurden:

3,75 *g* Stahlspäne werden in einem Erlenmeyerkolben von etwa 300 *g* Inhalt mit 40 *ccm* Schwefelsäure 1 : 5 [1]) erwärmt. Sobald die Wasserstoffentwickelung nachlässt, verschliesst man behufs Verhütung der Oxydation des Eisens den Kolben mit einem Heberaufsatz nach A. Contat, bezw. H. Göckel [2]), welcher mit Natriumbicarbonat-Lösung gefüllt ist, und erwärmt mit ganz schwach aufgedrehtem Brenner weiter, bis auch die kleinsten Eisenteilchen gelöst sind. Man entfernt den Aufsatz, verdünnt mit 100 *ccm* Wasser, wodurch die Temperatur auf etwa 50 bis 60 °C sinkt. Zur Fällung der geringen Mengen gelösten Vanadiums wird nun in Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd verwendet, welches man in einigen Partien unter jedesmaligem Schwenken des Kolbens solange zusetzt, bis ein deutlicher Überschuss zu sehen ist, der sich bei leichtlegierten Stählen an einer milchigen Trübung der Flüssigkeit, bei Schnelldrehstählen an einer Graufärbung der schwarzen Carbide zu erkennen gibt. Nach Verschliessen des Kolbens schüttelt man etwa 1 Minute kräftig durch [3]). Man kühlt rasch im verschlossenen Kolben und lässt dabei gleichzeitig den Niederschlag absitzen. Nun wird abfiltriert und der Niederschlag zwei- bis dreimal mit kaltem Wasser gewaschen. Auf dem Filter sind das ganze Vanadium, das allenfalls vorhandene Cr, W, Mo und geringe Mengen Eisenoxyd.

Man bringt das Filter in ein Becherglas, versetzt mit 100 *ccm* heisser Salzsäure (D 1,12), lässt etwa 10 Minuten in der Wärme (etwa 90 ° C) stehen, kocht kurz auf und oxydiert mit 10 *ccm* konzentrierter Salpetersäure. Zur vollständigen Oxydation des Wolframs und Abscheidung der Wolframsäure lässt man 10 Minuten in der Wärme

[1]) Da der Stahl sich in verd. Schwefelsäure leichter als in verd. Salzsäure löst, wurde ersterer der Vorzug gegeben.

[2]) Vergl. diese Ztschrft. **41**, 434 (1902).

[3]) Beabsichtigt man, im Filtrat des Manganvanadats das Molybdän zu bestimmen, so schüttelt man statt 1 Minute 10 Minuten, da die letzten Reste der Molybdänsäure mit Zinkoxyd schwerer ausfallen.

stehen [1]) und filtriert die Wolframsäure ab. (In wolframfreien Stählen kann man sofort nach Zusatz der heissen Salzsäure mit Salpetersäure oxydieren und filtrieren.) Man wäscht einige Male mit heissem salzsäurehaltigem Wasser und hebt die Wolframsäure behufs Bestimmung der darin enthaltenen Vanadinsäure auf.

Das Filtrat der Wolframsäure wird mit Ätznatronlösung fast neutralisiert und zur Oxydation des Vanadintetroxyds mit 10 *ccm* 3%iger Wasserstoffsuperoxyd-Lösung versetzt: der Überschuss des Wasserstoffsuperoxyds wird durch 5 Minuten langes Kochen entfernt [2]). Bei unlegierten und leicht legierten Stählen setzt man 1 *g* Eisenchlorid zu, um das Chrom bei der nun folgenden Laugentrennung vollständig auszufällen [3]). Die klare heisse Lösung wird in dünnem Strahl in eine Porzellanschale gegossen, in welcher sich 130 *ccm* heisse Natronlauge (300 *g* NaOH auf 1 *l* Wasser) befinden. Man kocht auf, bringt in einen Halbliterkolben und filtriert nach dem Abkühlen und Auffüllen durch ein gehärtetes Faltenfilter.

400 *ccm* des Filtrates = 3 *g* Stahl werden in einem Liter-Kochkolben mit konzentrierter Salzsäure schwach angesäuert [4]); die Kohlensäure wird kurz ausgekocht und die Lösung mit 20 *g* Chlorammonium versetzt. Man neutralisiert die überschüssige Säure mit konzentriertem Ammoniak, setzt 25 *ccm* konzentriertes Ammoniak im Überschuss zu und fällt das Vanadium heiss mit einer Lösung von 10 *g* Manganchlorür und 5 *g* Chlorammonium in etwa 50 *ccm* Wasser. Nach der Fällung wird etwa $^1/_2$ Minute im Kochen erhalten. Man kühlt ab und filtriert [5]): Kolben und Filter werden je dreimal mit kaltem Wasser gewaschen. Der Kolben wird nun unter das Filter gestellt und das Manganvanadat in etwa 50 *ccm* heisser Schwefelsäure (1 : 5), welcher man 5 *ccm* 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung zugesetzt hat, gelöst und mit Wasser nachgewaschen. Der Überschuss des Wasserstoffsuperoxyds wird einige

[1]) Ein Kochen ist zu vermeiden, da sich in diesem Falle geringe Mengen Molybdänsäure mit der Wolframsäure abscheiden würden.

[2]) Bei Gegenwart von Vanadinsäure zersetzt sich der Überschuss des Wasserstoffsuperoxyds sehr rasch. Eine neuerliche Reduktion während des Kochens zu Vanadiumtetroxyd ist in der nur schwach sauren Lösung nicht zu befürchten.

[3]) Siehe S. 294 erster Absatz.

[4]) Bis das ausfallende Zinkhydroxyd sich eben wieder löst.

[5]) Man verwende ein doppelt gelegtes, gut ziehendes Filter und giesse die ersten filtrierten Anteile nochmals auf.

Minuten ausgekocht, hierauf wird mit etwas Kaliumpermanganatlösung oxydiert und die Vanadinsäure, nach der Reduktion, mit schwefliger Säure in bekannter Weise titriert.

Es folgt nun noch die Bestimmung der sehr geringen Mengen Vanadinsäure, die sich bei der abgeschiedenen Wolframsäure befinden. In den allermeisten Fällen ist die Wolframsäure schön gelb. In diesem Falle spritzt man dieselbe vom Filter, löst mit etwas Natronlauge auf, versetzt mit Wasserstoffsuperoxydlösung und viel Schwefelsäure [1]), filtriert und vergleicht mit einer Vanadinsäurelösung von bekanntem Gehalt [2]). Die zu vergleichende Lösung hat oft infolge geringer Mengen Eisen und der gelösten Wolframsäure einen etwa anderen Farbton als die Normalvanadinsäurelösung. Man hilft sich in diesem Falle, indem man zu letzterer nach dem Versetzen mit Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure ein paar *ccm* einer 2%igen Eisenchloridlösung zusetzt, bis man annähernd denselben Grundton erreicht.

Der Vanadingehalt der abgeschiedenen Wolframsäure beträgt in Schnelldrehstählen mit 14—20% Wolfram für je 0,5% Vanadin im Stahl etwa 0,01 bis 0,015% V, in wolframärmeren Stählen ist derselbe noch geringer.

Ist jedoch die Wolframsäure grau verfärbt (bei sehr chromreichen Stählen), so verascht man das Filter, schmelzt mit $KNaCO_3$ und etwas Natriumsuperoxyd [3]), laugt mit Wasser aus und filtriert. Das Filtrat wird mit Salzsäure und ein paar Tropfen Salpetersäure angesäuert, einige Minuten gekocht, die Wolframsäure abfiltriert und das Filtrat der Wolframsäure mit der Hauptlösung vereinigt, bevor dieselbe mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und mit Natronlauge extrahiert wird.

Um die Richtigkeit der angegebenen Analysenvorschrift nachzuprüfen, wurde zu einem vanadiumfreien Stahl chemisch reine Vanadinsäure zugesetzt und das zugesetzte Vanadium in der beschriebenen Weise bestimmt. Die erhaltenen Resultate folgen in nachstehender Tabelle.

Eine Leerprobe mit einem V-freien Stahl durchgeführt, wurde abgezogen.

---

[1]) Nicht umgekehrt, da das Wasserstoffsuperoxyd das Ausfallen der Wolframsäure beim Ansäuern verhindert.

[2]) 0,67 *g* chemisch reine Vanadinsäure in etwas Schwefelsäure gelöst und auf 1 *l* mit Wasser aufgefüllt: 1 *ccm* = 0,01% V bei 3,75 *g* Stahl.

[3]) Nickelschale.

Zusammensetzung des Stahles	Zugesetzt V_2O_5 g	Entsprechend % V bei 3,75 g Stahl	Gefunden % V
Schnelldrehstahl mit 4% Cr, 16% W	0,10	1,50	1,48
Schnelldrehstahl mit 3% Cr, 19% W	0,05	0,75	0,75
Cr-Ni-Stahl	0,03	0,45	0,44
Cr-Stahl	0,01	0,15	0,15
Ni-Stahl	0,15	2,24	2,23

Zur Titration verwendete $KMnO_4$-Lösung: 1 ccm = 0.003 g V.

Das Filtrat des Manganvanadats kann zur Bestimmung des Molybdäns verwendet werden. In diesem Falle wird die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert und behufs leichterer Lösung des ausgeschiedenen Manganhydroxyds mit ein paar Tropfen 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Man setzt sodann eine Messerspitze Weinsäure [1]) zu, erwärmt und leitet kräftig Schwefelwasserstoff zur Fällung des Molybdäns ein. In der schwach sauren Lösung fällt etwas Zinksulfid und Mangansulfid mit, welche man durch Zusatz von Salzsäure vor dem Filtrieren des Molybdänsulfids wieder in Lösung bringt. Das abfiltrierte Molybdänsulfid wird in bekannter Weise zur Wägung gebracht [2]).

Zum Schluss möchte ich noch meinem früheren Mitarbeiter, Herrn Ing. Ernst Kahl, für seine wertvolle Hilfe im ersten Teil dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank abstatten.

Zusammenfassung.

Es wird eine Vanadiumbestimmung angegeben, bei der die Äthertrennung dadurch umgangen wird, dass man den Stahl mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die geringen gelösten Anteile des Vanadiums durch Schütteln mit in Wasser aufgeschlämmtem Zinkoxyd ausfällt. Die Bestimmung eignet sich sowohl für leichtlegierte als auch für höher legierte Stähle und gibt in etwa 3 Stunden einwandfreie Werte.

[1]) Um geringe Mengen Wolframsäure, die noch vorhanden sein können, in Lösung zu halten.

[2]) Sehr geringe Mengen Molybdän befinden sich bei der abgeschiedenen Wolframsäure und können dort nach der colorimetrischen Bestimmung des Vanadiums ermittelt werden.

Bemerkung zum Nachweis von Phosphorsäure mittels Ammonmolybdats und Benzidins.

Von

F. Feigl.

II. Chem. Univ.-Institut, Wien.

[Eingegangen am 12. Januar 1929.]

Vor einigen Jahren[1]) habe ich einen empfindlichen P_2O_5-Nachweis beschrieben, der auf einer besonderen Reaktionsfähigkeit des Molybdäns im komplexen Ammoniumphosphormolybdat gegenüber Benzidin beruht und demgemäß die Erkennung von P_2O_5 auch neben hydratisierter Molybdänsäure durch eine Tüpfelreaktion gestattet. In einer neuerlichen Mitteilung[2]) habe ich darauf hingewiesen, dass die Benzidintüpfelreaktion auf P_2O_5 spezifisch sei, da sie durch gleichzeitige Anwesenheit von MoO_3, As_2O_5, B_2O_3 und SiO_2 nicht behindert wird. Diese Angabe bedarf einer Richtigstellung. Bei Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Heteropolysäuren des Molybdäns und des Wolframs gegenüber Benzidin wurde beobachtet, dass lösliche Silicate, mit saurer Ammonmolybdatlösung versetzt, bereits in der Kälte, noch bevor eine Gelbfärbung die Bildung einer Silicomolybdänsäure andeutet, mit Benzidin beim Alkalisieren eine Blaufärbung erzeugen. As_2O_5 und B_2O_3 reagieren erst dann mit Benzidin, wenn mit Ammonmolybdat bereits Niederschlagsbildung oder Gelbfärbung entstanden ist, was bei As_2O_5 längeres Erwärmen, bei B_2O_3 Erwärmung oder längeres Stehen erforderlich macht.

Um Störungen durch Silicate oder grössere Mengen von Boraten hintanzuhalten und die Tüpfelreaktion für Phosphorsäure eindeutig zu gestalten, genügt es, der salpetersauren Ammonmolybdatlösung[3]) Weinsäure zuzusetzen (in 100 *ccm* $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung 15 *g* kryst. Weinsäure) und folgendermaßen zu verfahren:

Auf quantitatives Filterpapier wird ein Tropfen der Probelösung aufgetragen und 1 Tropfen obiger Molybdatlösung zugesetzt; hierauf wird eine halbe Minute über einer kleinen Flamme erwärmt, 1 Tropfen Benzidin aufgetragen und über eine offene Ammoniakflasche gehalten. As_2O_5, B_2O_3 und SiO_2 bewirken unter diesen Bedingungen auch in

[1]) Diese Ztschrft. **61**, 454 (1922).

[2]) Diese Ztschrft. **74**, 386 (1928).

[3]) Hergestellt nach R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 17. Aufl., S. 107 (1919).

hoher Konzentration keine Blaufärbung, während 1.5 μg P_2O_5 im Tropfen auch neben grossen Mengen dieser Säuren noch einwandfrei zu erkennen sind [1]).

Der Umstand, dass Molybdate bei Anwesenheit löslicher Silicate mit Benzidin reagieren, lässt sich für einen empfindlichen Nachweis von Silicaten und Fluoriden verwenden, über den später ausführlich berichtet werden soll.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Nachweis und Bestimmung des Eisens sowie seine Trennung von anderen Elementen [2]). Frau M. Lemarchands und M. Lemarchands [3]) haben den qualitativen Trennungsgang von Fe, Cr und Al abgeändert. Gewöhnlich werden die drei Hydroxyde mit Natronlauge behandelt, wodurch Al und Cr als Aluminat, bezw. Chromit in Lösung gehen, während $Fe(OH)_3$ zurückbleibt. Durch Kochen der alkalischen Lösung hydrolysiert man dann das Natriumchromit unter Abscheidung des Chromhydroxyds und fällt im angesäuerten Filtrat das Al mit NH_4OH. Dieses für Anfänger heikle Verfahren, das zudem bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cr und Fe nicht exakt ist, haben die Verfasser in der Weise abgeändert, dass sie die ammoniakfrei gewaschenen drei Hydroxyde in einer 10%igen NaOH-Lösung suspendieren, trockenes Perborat zugeben und zwei Minuten lang kochen. Nach dem Filtrieren hat man in der Lösung das Cr als Chromat und Al als Aluminat, während Fe als Hydroxyd zurückbleibt. Die Lösung wird in zwei Teile geteilt, zu deren einem, der $^3/_4$ des Gesamtvolumens betrage, man festes NH_4Cl gibt. Durch Kochen wird dann das Al als Hydroxyd gefällt, das nach dem Filtrieren und Auswaschen in der eben nötigen HCl-Menge gelöst wird. Durch Zugabe von Natrium- oder Ammoniumacetat und Kochen kann dann das Al als basisches Acetat abgeschieden und erkannt werden. In dem anderen Teile der Lösung lässt sich das Cr, das sich auch schon durch die Chromatfärbung zu erkennen gibt, als Bleichromat oder durch die Perchromatreaktion nachweisen. In letzterem Falle gibt man nach dem Abkühlen etwas Natriumperborat, 2—3 *ccm* Äther und schnell einen Überschuss von Schwefelsäure zu.

Das Verfahren ist auch in Gegenwart von H_3PO_4 anwendbar. Im Prinzip ist es einer von Treadwell empfohlenen Methode analog, der als Oxydationsmittel für das Cr^{III} Permanganat verwendet. Die Einführung

[1]) Bei der Durchführung des P_2O_5-Nachweises in Form einer Reagensglasreaktion ist eine völlige Abmaskierung der Kieselsäurereaktion noch nicht gelungen. — [2]) Fortsetzung des Berichts im Bd. 75; vergl. diese Ztschrft. **75**, 47 (1928). — [3]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **3**, 86 (1921).

von Mn in den Fe-Niederschlag und die Notwendigkeit, den Überschuss des Permanganats zu reduzieren, macht dieses Verfahren aber unbequem.

Gravimetrische Eisenbestimmungs- und Trennungsmethoden. Die Oxydation und Fällung von Ferrosalzlösungen bewirkt Fr. G. Germuth[1]) mit Na_2O_2. Die Oxydation ist mit diesem Mittel schneller ausführbar als mit Bromwasser, und man hat den Vorteil, dass Fällung und Oxydation in einer Operation vor sich gehen. Die $FeCl_2$ und $FeCl_3$ enthaltende Lösung wird unter beständigem Rühren mit Na_2O_2 im Überschuss versetzt, wodurch auch etwa vorhandenes Al in Lösung gehalten wird. Nach dem Abfiltrieren von dem gefällten $Fe(OH)_3$ wird das Filtrat mit 2 n-HCl neutralisiert, wobei das Al quantitativ wieder ausfällt.

(Es dürfte mindestens zweifelhaft sein, ob man mit einmaliger Fällung eine vollständige Trennung von Fe und Al erzielt, ausserdem ist das erhaltene $Fe(OH)_3$ jedenfalls noch alkalihaltig und muss, falls es gravimetrisch bestimmt werden soll, mit NH_4OH umgefällt werden. Schliesslich besitzt auch das Na_2O_2 wohl meistens nicht den wünschenswerten Reinheitsgrad. Der Berichterstatter.)

Die Frage der Gewichtsbestimmung des Eisens als Oxyd und der schnellen Auflösung des geglühten Eisenoxydes erörtert von neuem N. A. Tananaeff[2]). Die bekannte Erscheinung, dass die Bestimmung von Fe als Fe_2O_3 durch Fällung mit NH_4OH wesentlich zu hohe Resultate liefert, tritt nach Tananaeff weniger hervor, wenn man von Sulfat- und Nitratlösungen des Eisens ausgeht, als bei Chloridlösungen. Ferner werden die höchsten Resultate bei langsamem Fällen mit verd. NH_4OH, weniger hohe beim raschen Fällen mit konz. NH_4OH erhalten.

Die Erklärung des Fehlers aus der Verunreinigung des Fe_2O_3 durch die vom Ammoniak eingeschleppte SiO_2, wie sie z. B. L. L. de Koninck[3]) gegeben hat, hält der Verfasser nach seinen Versuchen nicht für in allen Fällen ausreichend, da der SiO_2-Gehalt des zur Fällung verwendeten Ammoniaks nur 0,2 % bei jeder Analysenprobe ausmachte, während die Resultate den wirklichen Fe-Gehalt mitunter um 2 % überstiegen. (Es wurde Blumendraht mit einem Gehalt von 99,80 % Fe zu den Versuchen verwendet.) Tananaeff nimmt an, dass die hohen Resultate durch adsorbiertes Hydratwasser verursacht werden, dessen Menge um so grösser ist, je grösser die Oberfläche des gefällten Eisenhydroxydes, d. h. je ausgesprochener sein kolloider Charakter ist. Dieses Wasser entweicht um so schwieriger, je mehr es beim Trocknen und Erhitzen des Niederschlages zur Klumpenbildung kommt, da die auf der Oberfläche entstehende harte Kruste das vollständige Entweichen des Wassers aus den inneren Teilen des

[1]) Chemist-Analyst **17**, 10 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 1981 (1928). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **136**, 184 (1924). — [3]) L. L. de Koninck-C. Meineke, Lehrbuch der Mineralanalyse I, S. 448 (1899).

Niederschlages verhindert. Auch selbst stundenlanges Glühen über dem Gebläse vermindert dann das Gewicht des Niederschlages nur sehr langsam, und die Resultate bleiben bei Sulfat- und Chloridlösungen auch dann immer noch beträchtlich zu hoch, bei Nitratlösungen nähern sie sich mehr den wirklichen Gehalten.

Behandelt man dagegen den Niederschlag nach dem Veraschen des Filters mit HNO_3, dampft ein und glüht, so erhält man stets niedrigere, den wirklichen Werten näher kommende Zahlen. Der Niederschlag bedeckt hierbei den Boden und den unteren Teil des Tiegels in Form eines feinen Häutchens, so dass das Wasser leichter entweichen kann. Die Resultate waren jetzt nur noch um den Betrag der mitgerissenen Kieselsäure zu hoch[1]).

Die besten Resultate erhält man aber, wenn man die Bestimmung ohne Fällung mit NH_4OH ausführt, d. h. lediglich durch Eindampfen der salpetersauren oder schwefelsauren Lösung bis zur Trockne und späteres Glühen bis zur Gewichtskonstanz. Liegen Chloride vor, so müssen sie in üblicher Weise in Sulfate übergeführt werden. Die genauesten Resultate liefern die Nitrate.

Eine gewogene Menge Blumendraht wird im Pt-Tiegel mit dem $1^1/_2$fachen der berechneten, theoretisch erforderlichen Menge verd. HNO_3 (HNO_3 vom spez. Gew. 1,4—1,5, auf das 5—10fache verdünnt) versetzt und bei aufgelegtem Uhrglas gelöst. Nach beendeter Auflösung und Abspülen des Uhrglases dampft man vorsichtig über kleiner leuchtender Flamme ein (10—20 *cm* Abstand). Nach Verjagung der überschüssigen Salpetersäure wird auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Kieselsäure wird besonders bestimmt und abgezogen. Die aus Nitratlösung erhaltenen Resultate erreichten schon nach dem ersten Glühen die theoretischen Werte und nahmen bei weiterem $1^3{}_4$- und dann nochmals einstündigem Glühen über dem Gebläse um kaum noch nennenswerte Beträge ab, während die aus sulfathaltiger Lösung erhaltenen auch nach $2^3/_4$ Stunden langem Glühen noch um 0,12—0,15% über dem wirklichen Werte lagen. Das Resultat widerspricht der öfters in Lehrbüchern geäusserten Meinung, dass das Glühen von Fe_2O_3 auf dem Gebläse fehlerhaft sei.

Der Verfasser empfiehlt an Stelle verschiedener älterer Verfahren zur Wiederauflösung des geglühten Fe_2O_3 die Behandlung desselben mit einer Lösung von $SnCl_2$ in HCl, die namentlich dann das beste Verfahren ist, wenn das Fe später nach Zimmermann-Reinhardt titriert werden soll. Man versetzt die gewogene Menge Fe_2O_3 mit HCl (1 : 1) und gibt in kleinen Anteilen so lange $SnCl_2$-Lösung (dieselbe, die auch bei der erwähnten Methode benutzt wird) zu, bis sich das ganze Oxyd beim Erhitzen gelöst hat. Es wird zur Lösung des Fe_2O_3

[1]) Man sollte annehmen, dass dann auch die Beimischung von Filterschlamm zum Niederschlag ähnlich wirken müsste, da man hierdurch einen lockeren, fein verteilten Glührückstand erhält. (Der Berichterstatter.)

viel weniger $SnCl_2$ verbraucht, als (zur Reduktion) theoretisch erforderlich ist, so dass zuletzt die Farbe der Ferrilösung bestehen bleibt und die Bestimmung nach Zimmermann-Reinhardt direkt angeschlossen werden kann. Durch Feinreiben des Oxydes kann man die Auflösung sehr beschleunigen, notwendig ist es jedoch nicht. Das Verfahren eignet sich auch zur Reinigung der Pt-Gefässe von geglühtem Fe_2O_3, da der Tiegel dabei nicht an Gewicht verliert, wie bei der Bisulfatschmelze [1]).

Im Anschluss an die Arbeit Tananaeffs sei auf die ältere Mitteilung von E. T. Allen und J. Johnston [2]) hingewiesen, die feststellten, dass man durch Fällung von sulfathaltigen salzsauren Ferrilösungen mit Ammoniak ganz einwandfreie Resultate erhält, wenn man die Fällung in Platingefässen vornimmt und vollständig reines, rückstandfrei verdampfendes Ammoniak verwendet. Die Fällung war zweimal vorgenommen (jedenfalls wegen der vorhandenen Schwefelsäure) und bei der zweiten Fällung war zerfasertes Filtrierpapier zugesetzt worden. Es wurde beim Glühen also jedenfalls ein lockeres Pulver erhalten. Bei Fällungen dagegen, die unter sonst gleichen Bedingungen in Jenaer Bechergläsern ausgeführt waren, ergaben sich um 0,6 % des vorhandenen Eisens zu hohe Resultate. Da das Ammoniak frei von Verunreinigungen war, ein Wassergehalt wegen der lockeren Beschaffenheit des Oxydes auch nicht in Frage kommen konnte, so musste angenommen werden, dass die zu hohen Werte durch aus den Bechergläsern aufgenommene Verunreinigungen herbeigeführt wurden. Das benutzte Ammoniak war durch Einleiten von Ammoniakgas in Wasser hergestellt, das sich in einer Ceresinflasche befand. (Da die Fällungsflüssigkeit aus den Gläsern nicht nur SiO_2, sondern auch Alkalien aufnehmen kann und diese ebenfalls durch den Eisenhydroxydniederschlag adsorbiert werden können, so wäre es denkbar, dass die langsame Abnahme der Fe_2O_3-Niederschläge bei starkem Glühen nicht nur auf das Entweichen von Wasser, sondern auch zum Teil auf die Verflüchtigung von Alkali bei der hohen Glühtemperatur zurückgeführt werden könnte. Der Berichterstatter.)

Mit der Fällung von Ferrisalzen durch Ammoniumsulfid, insbesondere mit der Zusammensetzung des erhaltenen Niederschlages beschäftigt sich eine Arbeit von H. Křepelka und W. Podroužek [3]). Da der Niederschlag fast ausschliesslich als

[1]) In dem Lehrbuche von L. L. de Koninck-C. Meineke, Bd. I, S. 441, wird schon darauf verwiesen, dass die Löslichkeit des Fe_2O_3 durch Reduktionsmittel, wie HJ, Zn, Sn, $SnCl_2$ erhöht wird oder wenigstens, was die drei letztgenannten Mittel anbelangt, erhöht zu werden scheint. Da Tananaeff dieses Lehrbuch an anderer Stelle zitiert, so dürfte ihm dieser Hinweis wohl bekannt gewesen sein. Das $SnCl_2$ wirkt auch auf die Auflösung des schwer löslichen, wasserfreien Ferrisulfates nach meinen Erfahrungen sehr beschleunigend. Siehe auch R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., S. 777. (Der Berichterstatter.) — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **69**, 116 (1911); in dem Bericht über diese Arbeit in dieser Ztschrft. **50**, 182 (1911) wird die Frage der Eisenbestimmung nicht berührt. — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 416 (1925).

Übergangsform für die weitere gravimetrische oder titrimetrische Fe-Bestimmung dient, so ist seine Zusammensetzung in analytischer Beziehung nur von untergeordneter Bedeutung, weshalb hier nur kurz das Ergebnis der Untersuchung im folgenden mitgeteilt werden soll.

Die Zusammensetzung des aus Fe^{III}-Salzlösungen durch Ammoniumsulfid gefällten Niederschlages hängt von der H-Ionenkonzentration der Fällungsflüssigkeit ab. Da das Oxydationspotential des Ferri-Ions nur in einem Medium von einer gewissen H-Ionenkonzentration hoch genug ist, um die S-Ionen des Ammoniumsulfides zu oxydieren, so erhält man bei der vorsichtigen Fällung konzentrierter Fe^{III}-Salzlösungen mit sehr verdünnten $(NH_4)_2S$-Lösungen Mischungen von Ferrosulfid und Schwefel. Die Reaktion geht in einem sauren Medium vor sich und das Oxydationspotential des Fe^{III}-Ions wird hoch genug, um das S-Ion des $(NH_4)_2S$ zu oxydieren.

Fällt man hingegen Ferrisalzlösungen mit konz. $(NH_4)_2S$-Lösungen, so sinkt die H-Ionenkonzentration unter das notwendige Minimum, ehe die Reaktion vollständig ist, und das Resultat ist eine Mischung von FeS, Fe_2S_3 und S. Das ist bei den gewöhnlichen Bedingungen des analytischen Arbeitens der Fall.

Werden dagegen sehr verdünnte Fe^{III}-Salzlösungen mit sehr konz. $(NH_4)_2S$-Lösungen gefällt, so erhält man Fe_2S_3. Diese Bedingungen liegen besonders dann vor, wenn man die Fe^{III}-Salzlösung tropfenweise der $(NH_4)_2S$-Lösung zufügt. In einem indifferenten Medium zerfällt Fe_2S_3 spontan in FeS und FeS_2. Dieser Zerfall wurde schon von W. Mecklenburg und V. Rodt[1]) beobachtet. H. N. Stokes[2]), der das $(NH_4)_2S$ auf kolloide Fe^{III}-Hydroxyd-Niederschläge hatte einwirken lassen und in alkalischem Medium arbeitete, erhielt demgemäß schliesslich reines Fe_2S_3.

Der Niederschlag ist kein Salz irgend einer Thioferrisäure, da sein Ammoniumgehalt durch gründliches Waschen (unter Luftabschluss) entfernt werden kann und er nach dieser Behandlung in KOH unlöslich ist. Mecklenburg und Rodt waren durch ihre Versuche zu der Annahme von Alkalisulfoferriten, wie z. B. $Fe_2S_3 . Na_2S . aq$ oder $FeS_2Na . aq$, geführt worden. Ähnliche Verbindungen wurden auch in den Arbeiten von A. Konschegg und H. Malfatti[3]) und H. Malfatti[4]) besprochen[5]).

K. Schröder.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **102**, 130 (1918); vergl. diese Ztschrft. **72**, 40 (1927). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 304 (1907); vergl. diese Ztschrft. **51**, 477 (1912) und **72**, 40 (1927). — [3]) Diese Ztschrft. **45**, 747 (1906). — [4]) Diese Ztschrft. **47**, 133 (1908) und **48**, 352 (1909). — [5]) Vergl. zu diesem Bericht die Arbeit von F. Feigl, diese Ztschrft. **72**, 32 (1927).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Analyse der Farbstoffe. Über die analytische Bestimmung von Farbstoffen in Flotten teilen Paul Ruggli und Albert Fischli[1]) ihre Erfahrungen mit. Es werden folgende Methoden besprochen: 1. Bestimmung durch vergleichende Ausfärbung. 2. Colorimetrische Bestimmung. 3. Bestimmung durch gegenseitige Fällung von Farbstofflösungen. 4. Titration durch Bestimmung der Leitfähigkeit. 5. Bestimmung der Azogruppe mit Titanosalzen. 6. Bestimmung der Azogruppe mit Hydrosulfit.

Die korrektesten Resultate wurden nach der unter 5. genannten, zuerst von E. Knecht und Eva Hibbert[2]) beschriebenen Methode erhalten. Es wurde folgendermaßen verfahren. Die unter schwachem Wasserstoffdruck stehende, etwa 0,1 n-Lösung des Titansalzes wurde mit 0,1 n-Ferrisalzlösung eingestellt, wobei statt in der Kälte mit Rhodanidindikator in der Siedehitze ohne Indikator gearbeitet wurde. Die Gelbfärbung der Ferrilösung ist bei grossem Salzsäureüberschuss so intensiv, dass der Umschlag von Gelb nach Farblos ausgezeichnet zu sehen ist. Die Farbstofftitrationen wurden mit 50 *ccm* Lösung in einer Volhardschen Vorlage[3]) ausgeführt, in deren Öffnung die Capillare des seitlich angebrachten Bürettenhahnes einige *cm* weit ohne besonderen Verschluss hineinragte, während durch den seitlichen Ansatz ein lebhafter Kohlendioxydstrom eingeleitet wurde. Die Titrationen wurden womöglich stets direkt ausgeführt, anderenfalls mit überschüssigem Titanosalz unter Rücktitration mit Methylenblau oder Ferrisalz.

Eine Abänderung der Methode von T. M. Price[4]) zur Abscheidung der zulässigen Kohlenteerfarbstoffe einschliesslich Tartrazin beschreibt E. H. Ingersoll[5]). Es wird eine Methode zur Trennung und Identifizierung folgender 8, vom amerikanischen Lebensmittelgesetz als Zusatz zu Nahrungsmitteln zulässigen Farbstoffe angegeben.

1. Naphtholgelb S
2. Amaranth
3. Tartrazin
4. Erythrosin
5. Hellgrün SF, gelblich
6. Orange I
7. Ponceau 3 R
8. Indigodisulfosäure.

0,1—0,2 *g* des Farbstoffmusters werden mit 25 *ccm* gesättigter Ammoniumsulfatlösung verrieben, durch ein trockenes Filter filtriert. Ist das Filtrat rot, so werden Mörser und Filter mit 10—15 *ccm* Ammonsulfatlösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung des ablaufenden

[1]) Helv. Chimica Acta **7**, 507 (1924). — [2]) Journ. Soc. Dyers and Col. **1903**, 169; **1905**, 11, 285; Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 166, 1549, (1903); **37**, 3479 (1904); vergl. diese Ztschrft. **43**, 625 (1904); **45**, 631 (1906). [3]) Vergl. diese Ztschrft. **14**, 333, (1875). — [4]) U. S. Department of Agriculture B. A. I, Circular 180; durch Chem. Zentrbl. **82**, II, 1556 (1911). — [5]) Journ. Ind. Eng. Chem. **9**, 955 (1917).

Filtrates gewaschen. Filtrat und Waschwässer enthalten die Hauptmenge von Amaranth mit etwas Naphtholgelb und Tartrazin. Filtrat und Waschwässer werden vereinigt und mit Essigester extrahiert, bis das Extraktionsmittel keine Gelbfärbung mehr zeigt. Die Auszüge enthalten einen Teil des im Farbstoffgemisch vorhandenen Naphtholgelbs. Man stellt die Lösung beiseite, um sie später mit der Hauptmenge des isolierten Naphtholgelbs zu vereinigen. Die Ammonsulfatlösung, die Amaranth und etwas Tartrazin enthält, wird zur Extraktion der beiden Farbstoffe mit Aceton behandelt; der Acetonauszug wird mit einem gleichen Teil Wasser verdünnt, das Aceton auf dem Dampfbad verjagt. Man sättigt mit Kochsalz, fügt 10 *ccm* Tonerde-Paste (alumina cream) hinzu, schüttelt, erwärmt, lässt absitzen, filtriert und wäscht mit warmer gesättigter Kochsalzlösung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung im Waschwasser. Zur Isolierung von Amaranth suspendiert man den Tonerdeniederschlag in gesättigter Ammoniumsulfatlösung und schüttelt mit Aceton. Das Filtrat vom Tonerdeniederschlag enthält Tartrazin.

Der bei der ersten Behandlung des Farbstoffgemisches mit Ammoniumsulfat unlöslich gebliebene Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit Essigester extrahiert, bis die Auszüge farblos sind. Sie enthalten das Erythrosin. Der Esterextrakt wird einigemal mit Wasser gewaschen, das Erythrosin aus dem Ester mit verdünntem Ammoniak aufgenommen. Das Ammoniak wird auf dem Dampfbad verjagt; man beobachtet, ob die Lösung in grosser Verdünnung Fluorescenz aufweist. Das würde die Gegenwart unzulässiger Farbstoffe anzeigen. Die mit Ester gesättigte Essigsäurelösung wird durch Erwärmen vom Ester befreit, bei Dampfbadtemperatur mit Natriumchlorid gesättigt und mit einem Überschuss des Salzes versetzt. Nach Abkühlen wird durch ein trockenes Filter filtriert. Bis zur Farblosigkeit der Waschwässer wird mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen. Grosse Mengen von Niederschlägen werden nochmals gelöst und gefällt. Die vereinigten Filtrate und Waschwässer enthalten Hellgrün, Naphtholgelb, Tartrazin, Spuren von Orange I und möglicherweise Amaranth, wenn der erste Auszug des Farbstoffgemisches mit Ammoniumsulfatlösung zur vollständigen Entfernung nicht ausgereicht hat.

Zur Isolierung von Naphtholgelb wird das Filtrat mit Aceton extrahiert. Die acetonische Lösung wird mit gesättigter Kochsalzlösung behandelt, um Spuren von Tartrazin und Hellgrün zu entfernen. Dann wird die Acetonlösung mit einem gleichen Volumen Wasser versetzt, das Aceton verjagt. Die wässrige Lösung wird angesäuert und zur Beseitigung von Orange I mit Amylalkohol geschüttelt. In der wässrigen Lösung wird Naphtholgelb identifiziert. Die aus dem vorigen Prozess stammende wässrige Lösung wird zur Abtrennung von Hellgrün und Tartrazin zunächst vom Aceton befreit, dann mit Fullererde in Mengen von 0,5 *g* für je 10 *ccm* Farbstofflösung versetzt. Es wird geschüttelt, filtriert und mit Wasser gewaschen. Im Rückstand findet

sich Hellgrün. Es wird mit Essigsäure aufgenommen und identifiziert. Das Filtrat enthält Tartrazin. Der Farbstoff ist durch eine goldgelbe, durch Salzsäure nicht zerstörbare Färbung angezeigt.

Der die Farbstoffe Orange I, Ponceau, Indigodisulfosäure und Kochsalz enthaltende Niederschlag wird in Wasser gelöst, mit Essigester extrahiert. Orange I wird vom Ester aufgenommen. Die wässrige Lösung wird zur Vertreibung des Esters auf dem Wasserbad erhitzt, abgekühlt, mit 10 *g* granuliertem Chlorcalcium versetzt, nach 15 Minuten mit 15 *ccm* Stannochloridlösung, die 3% metallisches Zinn und 12% Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 enthält. Die Lösung bleibt stehen, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Ponceau 3 R wird durch Entstehen eines Niederschlages angezeigt. Man filtriert, wäscht zweimal mit 25%iger Chlorcalciumlösung, löst den Rückstand in verdünntem Ammoniak und identifiziert den Farbstoff.

Das Filtrat, das praktisch farblos sein soll, wird mit 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Blaufärbung lässt Indigo erkennen.

Über die Analyse von synthetischem Indigo mit Hilfe von Titan(3)chlorid berichten F. L. English und W. S. Calcott[1]). Es wurde versucht, die Titration von Indigo ohne vorhergehende Sulfurierung des Indigos direkt mit einer 0,25 n-Titanchloridlösung vorzunehmen. Es hat sich ergeben, dass bei ständig gleichbleibendem Verhältnis von Indigo zu Titanchlorid gleichmäßige Resultate erzielt werden können, dass die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aber bei Abänderung dieses konstanten Verhältnisses zu wünschen übrig lässt. Für die Untersuchung wurde eine Probe von etwa 0,8 *g* in einem 300 *ccm*-Erlenmeyer-Kolben eingewogen, mit 10 *ccm* Alkohol, 50 *ccm* Wasser und 10—15 *g* Glasperlen versetzt. Der Kolben wird verschlossen und einige Minuten heftig geschüttelt, um eine gute Verteilung zu bewirken. Die Mischung wurde 3 Minuten gekocht, mit Kohlensäure überschichtet, mit einem Überschuss von 0,25 n-Titanchloridlösung versetzt und 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung auf 5—10° wurde unter Ausschluss von Luft (Kohlensäureatmosphäre) filtriert und das Filtrat mit 0,05 n-Eisenlösung zurücktitriert. Aus einer Tabelle wird ersichtlich, dass bei stets gleichbleibender Arbeitsweise übereinstimmende Zahlen erhalten werden, bei Abweichung von den Versuchsbedingungen (Veränderung des Verhältnisses von Indigo-Einwage zur Menge der Titanchloridlösung) dagegen Differenzen bis zu 2% auftreten können.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde mit gutem Erfolg eine zweite Methode ermittelt, bei der die Titration mit 0,05 n-Titanchloridlösung nach vorhergegangener Sulfurierung des Indigos vorgenommen wird. Es wurde im besonderen die bei der Sulfurierung zu verwendende Schwefelsäuremenge, die optimale Einwirkungsdauer der Schwefelsäure und die Reaktionstemperatur untersucht. Folgende Arbeitsweise hat

[1]) Ind. Eng. Chem. **17**, 300 (1925).

sich am besten bewährt. 1 *g* des getrockneten Musters wird mit 30 *ccm* 94%iger Schwefelsäure 3 Stunden lang bei 55—60° behandelt, die Mischung war in Wasser gegossen, auf 500 *ccm* aufgefüllt. Aliquote Teile (100 *ccm*) werden nach Zugabe von je 25 *g* Natriumtartrat für 10 *g* der für die Sulfurierung benutzten Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre mit 0,05 n-Titanchloridlösung titriert.

Praktische Erfahrungen bei Indigoblau-Bestimmungen teilt Wilhelm Heinisch[1]) mit. Es werden die günstigsten Bedingungen für die oxydimetrische Bestimmung mit $KMnO_4$ ermittelt.

Die für die Titration benötigte Kaliumpermanganatlösung wird durch Auflösen von 0,5 *g* $KMnO_4$ in 1 Liter Wasser hergestellt und auf 0,539 *g* Mohrsches Salz derart eingestellt, dass dazu gerade 100 *ccm* verbraucht werden. 1 *ccm* $KMnO_4$ entspricht dann 1 *mg* Indigotin. 0,3—0,5 *g* der fein zerriebenen Substanz werden mit 10 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure und 50 *g* Tariergranaten eine halbe Stunde bei 70—80° behandelt. Man verdünnt auf 500 *ccm* und titriert davon zweimal je 25 *ccm* nach Zusatz von 300 *ccm* Wasser zunächst unvollständig nacheinander. Dann wird das Ende der Titration ermittelt, indem man beide Ansätze nebeneinander bis zum Verschwinden des letzten Blau austitriert. Bei einer Verdünnung des Indigotins von 1 : 20000 nimmt die Oxydation einen konstanten Wert an, und zwar wird um $^1/_{10}$ weniger Sauerstoff verbraucht als zur Überführung in Isatin erforderlich wäre. Es wird somit angenommen, dass durch die Einwirkung von 9 Atomen Sauerstoff auf 5 Moleküle Indigotin ein komplexes Oxydationsprodukt entsteht. 1 *mg* Kaliumpermanganat entspricht somit 2,3 *mg* Indigoblau. Auf dieser Grundlage kann also Indigo mit jeder beliebigen Permanganatlösung von bekanntem Gehalte bestimmt werden.

Maßanalytische Bestimmung von Malachitgrün mit Titan(3)sulfat- und Titan(3)chloridlösungen führen vergleichsweise H. Wilkinson und A. G. Tyler[2]) aus. Die Titration mit Titan(3)chlorid ist zeitraubend, da nach Zugabe weniger Tropfen bereits Entfärbung eintritt, und dann die Farbe langsam wiederkehrt. Mitunter ist auch der Endpunkt schwer zu erkennen. Bei der Titration mit Titan(3)sulfat tritt allmähliche Entfärbung bis zu einem deutlichen Umschlagspunkt ein.

In diesem Zusammenhange sei auf eine Arbeit von J. V. Dubský und A. Okáč[3]) über Reaktionen der Farbstoffe mit salpetriger Säure hingewiesen, deren wesentlichste Ergebnisse in erweiterter Form in dieser Zeitschrift[4]) mitgeteilt sind.

H. Schulz.

---

[1]) Färberztg. **29**, 183; durch Chem. Zentrbl. **89**, II, 1088 (1918). — [2]) Journ. Soc. Dyers Col. **43**, 116 (1927); durch Chem. Zentrbl. **98**, I, 3020 (1927). — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 296 (1927). — [4]) Diese Ztschrft. **75**, 92 (1928).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Zur Untersuchung von Trinkbranntweinen. Bezugnehmend auf die Ausführungen von G. Graff[1]) und H. Zellner[2]) schliesst sich R. Cohn[3]) in der Hauptsache, d. h. in der Forderung der Aufstellung von einheitlichen Untersuchungsverfahren, den genannten Autoren an und geht auf Grund seiner Erfahrungen besonders auf die Bestimmung des Ester- uud Alkoholgehaltes näher ein.

Zur Bestimmung der Ester hat Graff[4]) angeführt, dass dieselbe nach den «Vereinbarungen» ausgeführt wird, wobei er jedoch schon früher[5]) darauf hingewiesen hat, dass die neutralisierte und mit Lauge versetzte Flüssigkeit nicht, wie dort angegeben, 10 Minuten, sondern eine Stunde am Rückflusskühler gekocht werden soll. Zellner hat seine vergleichenden Esterbestimmungen nach den von H. Röttger[6]) und J. König[6]) mitgeteilten Methoden ausgeführt und nach beiden mehr Ester wiedergefunden, als er zugesetzt hatte; allerdings hat Zellner die von König angegebene Methode nicht vollkommen genau wiedergegeben. Cohn weist darauf hin, dass der übliche 96 %ige Sprit «Kahlbaum» oder der Monopolsprit an sich schon einen, wenn auch geringfügigen Estergehalt besitzt, den er mit 4—6 *mg* in 100 *ccm* feststellen konnte, sowie dass auch der Essigsäureäthylester des Handels keine 100 %ige Ware vorstellt, mithin also Zellner eher weniger als mehr Ester wiederfinden musste. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren hat Cohn nach der von König angegebenen Methode Esterbestimmungen ausgeführt, wobei er mit einer Lösung, die 92,8 *mg* Essigester D. A. B. 6 in 100 *ccm* enthielt, arbeitete.

Die dabei erhaltenen Resultate waren

1. bei direkter Verseifung während einer halben Stunde = 90,4 *mg* Ester in 100 *ccm*
2. bei direkter Verseifung während einer Stunde = 90,6 *mg* Ester in 100 *ccm*
3. bei Abdestillieren und halbstündiger Verseifung = 89,6 *mg* Ester in 100 *ccm*
4. bei Abdestillieren und ganzstündiger Verseifung = 89,3 *mg* Ester in 100 *ccm*

Somit ist bewiesen, dass die von König angegebene Methode unter Berücksichtigung der erwähnten Faktoren genügend genaue Resultate gibt.

Was nun die Alkoholbestimmung anbetrifft, so gehen weder Graff noch Zellner näher auf dieselbe ein, obwohl gerade diese Bestimmung oft die Veranlassung zu falschen Beurteilungen bietet. Die direkte Bestimmungsmethode aus dem spezifischen Gewicht der Branntweine,

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 216 (1928). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 219 (1928). — [3]) Pharm. Zentralhalle **69**, 241 (1928). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 218 (1928). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **48**, 126 (1924). [6]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 220 (1928).

wie sie die «Vereinbarungen» vorschreiben oder die Bestimmung durch einfache Spindelung wie sie in § 8 der «Technischen Bestimmungen» zu den Ausführungsbestimmungen zum Branntweinmonopolgesetz vom 8. April 1922, herausgegeben vom Reichsmonopolamt für Branntweine angegeben ist, sind insofern ungenau, als schon ein Extraktgehalt von 1 % hinreicht, um einen zu niedrigen Alkoholgehalt von rund 3 % zu ergeben: nur bei Extraktgehalten von weniger als 0,05 % liegt der Fehler noch innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen. Auch das Destillationsverfahren gibt meistens nicht ganz genaue Werte, die oft bis zu 0,5 Vol. % zu niedrig ausfallen, selbst wenn man, wie Cohn vorschlägt, von dem Branntwein 70—75 % des Flüssigkeitsvolumens abdestilliert, weshalb er ebenso wie P. Berg und L. v. Noël [1]) die indirekte Bestimmungsmethode durch Berechnung aus dem spezifischen Gewicht der extraktfreien Flüssigkeit vorzieht, die auch noch genauere Resultate gibt, als das von E. Feder und L. Rath [2]) angegebene Destillationsverfahren. Nur bei Likören muss die Destillationsmethode angewandt werden, da hier die indirekte Bestimmung nicht in Frage kommt; Cohn schlägt dazu vor, für 50 *ccm* Likör etwa 20 *ccm* Wasser zum Überspülen zu verwenden, sowie womöglich 45 *ccm* Destillat überzudestillieren und den daraus ermittelten Alkoholgehalt um 1 % seines Wertes zu erhöhen.

Zu derselben Frage hat auch K. Amberger [3]) in einem Artikel «Zur Alkoholbestimmung mittels Destillation» seine dazu angestellten Versuche veröffentlicht, um einen Weg zu finden, die dabei sich ergebenden Fehler auszuschalten. Die eingehenden Versuche, die sowohl mit reinen Alkoholwassermischungen als auch mit selbsthergestellten Likören bekannten Alkoholgehaltes sowie mit Branntweinen, bei denen der Alkoholgehalt aus dem spezifischen Gewicht ermittelt wurde, angestellt wurden, führten zur Ausarbeitung einer Methode, mit der bei hochprozentigen Alkoholen von 94,93 Vol. % im Mittel eine Abweichung von 0,19 Vol. % und bei Mischungen mit 44—51 Vol. % im Mittel Abweichungen von 0,07 Vol. % sowie bei noch geringeren Alkoholgehalten endlich Abweichungen von 0,04—0,06 Vol. % erhalten wurden. Zur Destillation sollen die Alkohole auf etwa 30 Vol. % gebracht werden, wozu in den meisten Fällen 25 *ccm* der alkoholischen Flüssigkeit mit 38—40 *ccm* Wasser verdünnt und zur Destillation verwendet werden. Bei hochprozentigen Alkoholen wurden 75—100 *ccm* mit Wasser auf 250 *ccm* verdünnt und davon 50 *ccm* nach Zusatz von 13 *ccm* Wasser zur Destillation verwendet. Vor dem Abmessen ist die zu prüfende Flüssigkeit auf etwa 15° abzukühlen; dann ist derselben mit einer ebenso gekühlten Pipette die abzumessende Menge zu entnehmen; man lässt die Pipette 2 Minuten abtropfen, worauf nach Zusatz der entsprechenden Wassermenge und einiger Siedesteinchen das Verbindungsrohr mittels Gummistopfens luftdicht

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 214 (1927). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 214 (1927). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 447 (1928).

mit dem Kolben und Kühler verbunden wird. Das Pyknometertrichterchen wird mit dem Kühlerende mit einem dichtschliessenden Gummistopfen verbunden; das Trichterende soll nicht bis an den Boden des Pyknometers reichen, welches selbst sich in einem etwa drei Liter fassenden leeren Kühltopfe befindet. Sobald bei der Destillation die ersten Tropfen aus dem Verbindungsrohr in den Kühler abtropfen, wird das Kühlgefäss mit kaltem Wasser so weit gefüllt, dass sich das Pyknometer an den oberen weiteren Teil der Trichtercapillare leicht anschliesst, wodurch dann auch das untere Ende der letzteren fast bis zum Boden des Pyknometers reicht. Um ein Festklemmen des Trichterröhrchens am Pyknometer zu vermeiden, kann man ersteres an der betreffenden Stelle leicht einfetten. Da nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols zuweilen ein Hochsteigen des Pyknometerinhaltes durch Nachlassen des Druckes eintritt, so muss dasselbe durch Regulieren der Flamme oder durch kurzes Senken des Pyknometers behoben werden. Ist die Hauptmenge des Alkohols übergegangen, so schadet eine Lockerung des Pyknometerverschlusses durch das Einsinken desselben in das Kühlgefäss nicht mehr, da dann weiter kein Entweichen der Alkoholdämpfe zu befürchten ist; eine vorzeitige Lockerung lässt sich aber leicht durch Nachfüllen von Wasser in das Kühlgefäss verhindern. Zweckmäßig ist es, etwas bis über die Marke zu destillieren, um der beim Durchmischen eintretenden Kontraktion Rechnung zu tragen. Nach Beendigung der Destillation wird das Destillat auf 15° abgekühlt und dann erst das Flüssigkeitsniveau eingestellt. Bei Wägung des Destillates soll auch die fünfte Dezimale, worauf auch H. Lührig[1]) hingewiesen hat, berücksichtigt werden, da andernfalls infolge der vorgenommenen Verdünnung die noch zulässige Fehlergrenze überschritten werden kann.

Zur quantitativen Bestimmung geringer Mengen von Fuselöl beschreibt E. Glimm nebst den Versuchen von H. Schröder und F. Stentzel[2]) zwei Apparate, die dem Apparat von B. Röse[3]) genau nachgebildet sind, jedoch ihrer kleineren Ausführung wegen es ermöglichen, die Bestimmung schon mit 10 und 20 *ccm* auszuführen, während bei Benutzung des Röseschen Apparates dazu 100 *ccm* erforderlich sind. Von den Apparaten[4]) besitzt der grössere einen Cylinder von 4 *ccm* Fassungsraum; die Skala beträgt an der Röhre 4 –5,2 *ccm* mit derselben Unterteilung wie beim Röseschen. Bei dem kleineren hat der Cylinder 2 *ccm* Inhalt; die Teilung geht von 2—2,6 und gestattet eine Ablesung von 0,01 *ccm* sowie eine Schätzung von 0,005 *ccm*. Die angeführten Untersuchungsergebnisse, die mit einer Mischung von Alkohol und Amylalkohol sowie auch mit Weinen und Bieren ausgeführt wurden, gaben befriedigende Übereinstimmung mit den gleichzeitig im Röseschen Apparat gefundenen Werten. Die Apparate haben bei

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 214 (1927). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 173 (1928). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **26**, 375 (1887). — [4]) Dieselben werden von der Firma Ernst Leitz, Berlin W 6, hergestellt und geliefert.

genügender Genauigkeit die Vorteile, dass nicht nur weniger Untersuchungsmaterial, sondern auch weniger Chloroform benötigt wird.

Bei den verschiedenen Apparaten sind erforderlich:

	Alkohol ccm	Chloroform ccm	Schwefelsäure (D 1,286) ccm
Beim Röseschen Apparat .	100	20	1
„ Leitzschen Apparat I	20	4	0,2
„ Leitzschen Apparat II	10	2	0,1

W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur. Lehrbuch der Agrikulturchemie, herausgegeben von E. Haselhoff und E. Blanck. III. Teil. Bodenlehre von E. Blanck[1]). IV. Teil. Futtermittellehre von E. Haselhoff[2]).

Auf die beiden ersten Teile dieses Lehrbuches, die Pflanzenernährungslehre[3]) und die Düngemittel[4]), habe ich gleich nach dem Erscheinen an dieser Stelle hingewiesen. Der seit kurzem vorliegende III. Teil, die Bodenlehre, wird heute sicherlich besonderem Interesse begegnen. Mit der Futtermittellehre, die ganz vor kurzem erschienen ist, hat das Werk nunmehr seinen Abschluss gefunden.

In allen seinen Teilen gibt das Lehrbuch eine treffliche Darstellung des heutigen Standes agrikulturchemischer Forschung. Es wird deshalb für jeden von Nutzen sein, der sich auf diesem Gebiete unterrichten will, also nicht nur für den studierenden Landwirt, für den es zunächst bestimmt ist, sondern auch für den in der Praxis stehenden Agrikulturchemiker.

Die Untersuchung und Begutachtung von Düngemitteln, Futtermitteln, Saatwaren und Bodenproben nach den offiziellen Methoden des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche von Paul Krische[5]). Zweite Auflage, neu bearbeitet unter Mitarbeit von Albert Kabitzsch.

23 Jahre sind verflossen, seit an dieser Stelle[6]) die erste Auflage dieses Buches angezeigt wurde. Da der «Krische» das einzige Buch

[1]) Verlag von Gebrüder Borntraeger. Berlin 1928. Preis geheftet RM 12.75. — [2]) Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin 1929. Preis geheftet RM 14.—. — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 174 (1927). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 423 (1928). — [5]) Verlag von Paul Parey, Berlin 1929. Preis gebunden RM 24.—. — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **45**, 126 (1906).

war, das ausser den offiziellen Untersuchungsmethoden eine umfassende Darstellung der Verhandlungen und Beschlüsse des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche brachte, war eine Neuauflage dringend erforderlich. Bei der Durchsicht der Fahnenabzüge der neuen Auflage, die ich auf Wunsch des Verfassers vornahm, konnte ich feststellen, dass das bewährte Buch in seiner neuen Auflage wirklich derart umgearbeitet und ergänzt ist, dass es dem heutigen Stande des agrikulturchemischen Kontrollwesens in Deutschland vollkommen entspricht. Der «Krische» wird sich sicherlich zu seinen alten Freunden viele neue erwerben, er ist für den in der Kontrolltätigkeit stehenden deutschen Agrikulturchemiker einfach unentbehrlich.

R. Fresenius.

Über einige Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs. Das von Th. Arnd[1]) früher angegebene Verfahren zur vereinfachten Bestimmung von Nitrat- und Nitritstickstoff, das auf der Destillation der neutralen Salzlösungen mit einer Kupfer-Magnesiumlegierung unter Zusatz von Chlormagnesium und Auffangen des entstandenen Ammoniaks in vorgelegter eingestellter Säure beruht, wird in einer späteren Arbeit[2]) weiter auf seine Brauchbarkeit unter besonderen Umständen untersucht. Zunächst wird festgestellt, ob stickstoffreie Neutralsalze, wie Chlornatrium, Chlorkalium und Calciumsulfat, die häufig in Düngesalzen als Begleitstoffe enthalten sind, den Reaktionsverlauf bei dieser Stickstoffbestimmung merkbar beeinflussen. Es wird durch zahlenmäßiges Material nachgewiesen, dass die genannten Salze, selbst wenn sie im Verhältnis zur Stickstoffsubstanz in grösserer Menge vorliegen, die Analysenergebnisse in keiner Weise beeinträchtigen.

In gleicher Weise wurde das Verhalten von löslichen Sulfaten studiert. Wie sich bei dieser Untersuchung ergab, wird durch die Gegenwart von löslichen Sulfaten die in üblicher Form durchgeführte Methodik in der Weise beeinflusst, dass zu niedrige Stickstoffzahlen erhalten werden. Versuche, die löslichen Sulfate mit Chlorbarium auszufällen und auf diese Art zu richtigen Zahlenwerten für Stickstoff zu gelangen, schlugen fehl, weil offenbar durch den entstehenden Niederschlag von Bariumsulfat Stickstoffverbindungen mechanisch eingeschlossen werden. Dagegen zeigt sich, dass eine Erhöhung des Zusatzes von Chlormagnesiumlösung (20°oig) von 5 *ccm* auf 50 *ccm* den ungünstigen Einfluss dieser löslichen Sulfate aufhebt.

Der Verfasser empfiehlt zur Vereinheitlichung des Verfahrens und um es für alle Fälle brauchbar zu gestalten, die zugesetzte Menge von Chlormagnesium grundsätzlich zu erhöhen.

Weiterhin wird die Brauchbarkeit des Verfahrens an dem besonders stickstoffreichen Ammonsulfatsalpeter geprüft.

---

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **30**, I, 169 (1917); vergl. diese Ztschrft. **57**, 196 (1918). — [2]) Ztschrft f. angew. Chem. **33**, I, 296 (1920).

Bei Verwendung von 0,5 *g* dieses Düngesalzes, 5 *g* Legierung und 5 *ccm* 20 %iger Chlormagnesiumlösung ergeben sich Werte für Stickstoff, die mit denen nach K. Ulsch[1]) gefundenen gut übereinstimmen. Eine Herabsetzung der Legierungsmenge von 5 auf 4 oder 3 *g* liefert zu niedrige Resultate; durch vermehrten Zusatz von Chlormagnesium werden zwar höhere Resultate erzielt, der richtige Wert wird aber nie ganz erreicht. Eine Zugabe von Magnesiumoxyd verbessert die Resultate nicht.

Abschliessend wird die Frage untersucht, ob durch einen Zusatz von Magnesiumoxyd oder Natronlauge, oder etwa durch feineres Pulvern der Legierung eine Verminderung der Kupfermagnesiummenge sich ermöglichen liesse, ohne die Richtigkeit der erhaltenen Werte in Frage zu stellen. Dabei ergab sich, dass freies Alkali die Reduktionswirkung der Kupfermagnesiumlegierung völlig aufhebt, und dass es ebenso wenig gelingt, durch Zusatz von Magnesiumoxyd und von einer grösseren Menge von Chlormagnesium die Reduktionskraft zu erhöhen. Der Feinheitsgrad der Legierung ist von geringer Bedeutung. Als Minimalmenge an Legierung müssen zur Reduktion von etwa 50 *mg* Nitratstickstoff 2,5 *g* Kupfermagnesium angesehen werden.

Mit der Arndschen Methode der Stickstoffbestimmung befasst sich eine Veröffentlichung des «Vereins Deutscher Düngerfabrikanten»[2]).

Es wird eine einheitliche Arbeitsvorschrift für die Untersuchung von Kunstdüngern nach dieser Methode angegeben.

Der zu untersuchenden Lösung von 25 oder 50 *ccm* werden 225—250 *ccm* Wasser, dann Legierung, Chlormagnesium und Magnesiumoxyd hinzugefügt. Nachdem die Vorlagen zur Destillation verbunden sind, wird die Reaktion mit voller Flamme eingeleitet. Die Destillationsdauer von einer Stunde genügt im allgemeinen. Bei der Stickstoffbestimmung in Gemischen, die Nitrate und Ammonsalze enthalten, kann man die Summe des Stickstoffs ohne Änderung der Methodik bestimmen; sollen Ammoniak- und Nitratstickstoff getrennt bestimmt werden, so wird die zu untersuchende Lösung zuerst mit Magnesiumoxyd destilliert, um das Ammoniak abzutreiben; der Destillationsrückstand wird zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs der Behandlung nach Arnd unterworfen.

Die Legierung wird hergestellt von der Aluminium-Magnesiumfabrik A.-G. in Hemelingen bei Bremen. Das von der Fabrik bezogene Produkt soll vor Gebrauch fein gepulvert werden. Legierung und Chlormagnesium zeigen einen geringen Stickstoffwert, der zuvor in einer blinden Bestimmung ermittelt werden muss und in Abzug zu bringen ist. Die nachfolgende Tabelle gibt die Mengenverhältnisse zwischen Substanz, Legierung, Chlormagnesium und Magnesiumoxyd

[1]) Diese Ztschrft. **30**. 175 (1891). — [2]) Ztschrft. f. öffentl. Chem. **27**. 41 (1921).

an, wie sie vom Verein Deutscher Düngerfabrikanten konventionsmäßig festgelegt sind.

	Substanzmenge *g*	Gelöst in	Legierung *g*	20%ige $MgCl_2$-Lösung *ccm*	MgO *g*
Natron- oder Kalisalpeter	0,5	25 *ccm* Wasser	5	10	—
Ammonsalpeter . . . Kaliammonsalpeter . Ammonsulfatsalpeter	0,5	25 *ccm* Wasser	5	50	2
Ammoniaksalpeter-Superphosphat-Mischdünger	1	50 *ccm* Wasser	5	50	2

H. Astruc und G. Chevalier[1]) weisen auf den Umstand hin, dass bei schematischer Anwendung der Reduktionsmethode zur Bestimmung von Salpeterstickstoff in Nitraten Verfälschungen durch Zusatz von billigerem Ammonstickstoff unter Umständen übersehen werden können. Die Verfasser schlagen vor, stets der quantitativen Untersuchung eine qualitative vorausgehen zu lassen, um Verfälschungen von vornherein zu erkennen, oder grundsätzlich auch in als Salpeter deklarierten Düngemitteln Ammoniak- und Nitratstickstoff getrennt zu bestimmen. Auch durch Anwendung der Stickstoffbestimmungsmethode von Th. Schlösing[2]), die nur die Nitrate erfasst, lassen sich derartige Zusätze von Ammonsalzen bei der Bestimmung des Nitratstickstoffs ausschalten.

C. H. Jones[3]) stellt fest, dass nach den bisherigen offiziellen Methoden, die vor Einführung des Kalkstickstoffs und des Harnstoffs als Düngemittel für die landwirtschaftliche Praxis geschaffen wurden, eine scharfe Trennung zwischen mineralischem und organischem Stickstoff in Mischdüngern, die beide Stickstofformen enthielten, kaum möglich war. Er gibt ein Verfahren an, das auf einfache Weise gestattet, in derartigen Mischdüngern den wahren Nitratgehalt zu bestimmen. Dieses Verfahren, das lediglich eine Modifikation der bisher üblichen Methoden ist, wird folgendermaßen ausgeführt:

4 *g* der zu untersuchenden Probe versetzt man in einem 200 *ccm*-Messkolben mit 160 *ccm* Wasser, schüttelt 5 Minuten, füllt auf 200 auf und filtriert. Von dem Filtrat werden 3mal je 50 *ccm* getrennt weiter behandelt. Die ersten 50 *ccm* werden in der Weise untersucht, dass sie auf etwa 200 *ccm* verdünnt, mit 5 *g* Magnesiumoxyd versetzt

[1]) Ann. falsific. **17**, 160 (1924). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **9**, 400 (1870). — [3]) Ind. Eng. Chem. **19**, 269 (1927).

und, wie üblich, destilliert werden: das Destillat wird in titrierter Säure aufgefangen und titriert. Man bestimmt so den Ammoniakstickstoff. Die zweiten 50 *ccm* werden in einem Kjeldahlkolben mit 2 *g* Eisenpulver und 10 *ccm* verd. Schwefelsäure (1 : 1) versetzt. Um Stossen zu vermeiden, fügt man 10—12 Glasperlen hinzu. Bis zum Verschwinden der heftigen Reaktion schwenkt man vorsichtig um, kocht dann 5 Minuten lang, fügt 40 *ccm* Wasser hinzu, und lässt abkühlen. Dann setzt man 100 *ccm* einer starken Natronlauge (etwa 42° Bé. bei Zimmertemperatur) hinzu, verbindet den Kolben mit der Destillationsapparatur, verfährt wie gewöhnlich beim Abdestillieren des gebildeten Ammoniaks und bestimmt die verbrauchte Säure durch Titration des Destillates. Der bei dieser Manipulation erhaltene Wert entspricht der Summe von Ammoniakstickstoff und Nitratstickstoff, vermehrt um einen gewissen Stickstoffbetrag, der aus organischen Verbindungen stammt.

Die letzten 50 *ccm* der Lösung dienen dazu, den Ammoniakstickstoff, vermehrt um den Betrag Stickstoff zu bestimmen, der unter den gegebenen Bedingungen aus den organischen Verbindungen in Form von Ammoniak abgespalten wird. Es wird genau verfahren wie bei der zweiten Probe, nur wird kein Eisenpulver zur Reduktion hinzugesetzt. Durch Subtraktion der beiden letzten Werte ergibt sich der wahre Gehalt der Probe an Nitratstickstoff.

Für den Fall, dass die zu untersuchende Düngermischung sehr viel organischen Stickstoff (mehr als 7,5 %) enthält, empfiehlt es sich, in jedem Falle nur 25 *ccm* von der Lösung zu verwenden. Das einwandfreie Funktionieren des Verfahrens ist davon abhängig, dass die angegebenen Konzentrationen genau innegehalten werden. In der Hand des Verfassers ergibt es in zahlreichen Versuchen mit laboratoriumsmäßig hergestellten Düngermischungen von genau bekanntem Gehalt Resultate, die die übliche Genauigkeitsgrenze nicht unterschreiten.

Th. Pfeiffer und W. Simmermacher[1]) untersuchen die Methode von O. Baudisch[2]) zur Bestimmung von Nitrit neben Nitrat auf ihre Brauchbarkeit und ihren Reaktionsverlauf unter den von ihnen modifizierten Bedingungen. Die Methodik zur Trennung dieser Stickstofformen gründet sich auf die Tatsache, dass durch Kochen einer Traubenzuckerlösung mit einer geringen Menge Eisensulfat unter nachherigem Zusatz von Soda eine Reduktionsflüssigkeit entsteht, die die spezifische Eigenschaft besitzt, Nitrite zu reduzieren, ohne Nitrate anzugreifen. Das wirksame Prinzip dieser Reduktionsflüssigkeit ist eine komplexe Eisenoxydulverbindung, über deren Natur Genaueres nicht gesagt wird.

Auf Grund von quantitativen Versuchen stellen die Verfasser fest, dass die Zerlegung der Nitrite unter den gewählten Bedingungen unter

[1]) Landw. Vers.-St. **93**, 65 (1919). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **50**, 652 (1917).

Abspaltung von elementarem Stickstoff, unter Bildung von Ammoniak und einer Stickstoffverbindung erfolgt, die sich erst durch die Behandlung nach A. Devarda[1]) zu Ammoniak reduzieren lässt und der Kürze halber als Devardaverbindung bezeichnet wird. Die Menge der entstehenden Devardaverbindung ist abhängig von der Menge des zur Reduktionsflüssigkeit verwendeten Traubenzuckers. Die Verfasser finden, dass auf 1 *g* Traubenzucker eine Menge Devardaverbindung entfällt. die 0,000735 *g* Stickstoff entspricht. Auf Grund dieser Erfahrungszahl ist es möglich, bei praktischer Anwendung der Methode den gefundenen Wert für Nitrit- und Nitratstickstoff zu korrigieren.

Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird nachgewiesen durch getrennte quantitative Feststellung der einzelnen Stickstofformen in einem alkalischen Torfauszuge, dem noch leicht spaltbare Stickstoffverbindungen zugesetzt waren. Während die jetzt besprochenen Methoden zur Nitratbestimmung auf einer titrimetrischen Bestimmung des durch Reduktion gebildeten Ammoniaks beruhten, gibt A. Pizzarelli[2]) eine Methode an, die die Reduktion des Nitrates nur bis zum Stickoxyd gehen lässt, das volumetrisch bestimmt wird. Nitrate setzen sich mit Eisenchlorür in salzsaurer Lösung nach folgender Reaktionsgleichung um:

$$3\ FeCl_2 + 4\ HCl + KNO_3 = KCl + 3\ FeCl_3 + 2\ H_2O + NO.$$

Der Prozess verläuft in einem eigens für diesen Zweck konstruierten Zersetzungsapparat, das entstandene NO wird in einem Eudiometer aufgefangen und volumenmäßig bestimmt. Die Methodik, die mit dem von Th. Schlösing, L. Grandeau, F. Tiemann und F. Schulze[3]) empfohlenen Verfahren übereinstimmt, hat für die Praxis kaum grössere Bedeutung, da es zweifellos bequemere Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten gibt.

F. M. Scales und A. P. Harrison[4]) geben eine colorimetrische Methode zur Nitratbestimmung an. Die Methodik eignet sich hauptsächlich für Lösungen, die nur sehr wenig Nitrat enthalten, für nitratreichere Auszüge empfehlen die Verfasser eine der bekannten titrimetrischen Methoden. Das Prinzip des Verfahrens liegt in der Tatsache, dass Strychninsulfat, das in saurer Lösung mit reduzierenden Agenzien (Magnesium, Zink etc.) behandelt ist. mit Nitratlösungen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure eine rosenrote Färbung gibt, deren Intensität der absoluten Menge an Nitrat proportional ist. Die Farbreaktion wird verschärft durch Anwesenheit kleiner Mengen von verschiedenen anderen Metallchloriden. Die Verfasser empfehlen besonders Quecksilberchlorid.

Die benötigten Reagenzien sind folgende:

1. Konz. Schwefelsäure.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **33**, 113 (1894); **38**, 55 (1899). — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. **59**, 139 (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 1773 (1926). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **9**, 401 (1870). — [4]) Ind. Eng. Chem. **16**, 571 (1924).

2. Nitratlösungen von bekanntem Gehalt, die man durch Verdünnen einer genau eingestellten Lösung herstellt. Grössenordnung: 0,01—1,0 *mg* Nitratstickstoff in 1 *l* Wasser.

3. Das Nitratreagens. Herstellung: Gleiche Volumina einer 0.5 %igen Lösung von Strychninsulfat in konz. HCl und einer 0,1 %igen Lösung von Quecksilberchlorid in dest. Wasser werden vereinigt. 25 *ccm* dieser Mischung werden in einem 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 1 *g* Magnesiumpulver versetzt. Nach beendigter Reaktion und nach dem Erkalten wird dekantiert oder filtriert. Das Reagens ist jetzt fertig zum Gebrauch. Es empfiehlt sich, diese Vorschrift in bezug auf die Mengenverhältnisse genau einzuhalten, da die Reduktion bei grösseren Mengen als 25 *ccm* nicht so gleichmäßig verläuft.

Zur Ausführung der colorimetrischen Untersuchung verdünnt man die unbekannte Nitratlösung auf etwa 10 verschiedene Konzentrationen, die man dann mit den Standardnitratlösungen vergleicht.

Die Nitratreaktion wird folgendermaßen ausgeführt:

In ein Reagensglas bringt man 1 *ccm* von dem oben beschriebenen Nitratreagens, fügt 5 *ccm* der entsprechenden Nitratlösung hinzu und versetzt so schnell wie möglich mit 5 *ccm* der konz. Schwefelsäure. Bei starkem Nitratgehalt erscheint die Färbung sofort, bei schwächerem nach einigem Stehen. Da der Farbton sich dauernd ändert, sind Vergleiche zwischen bekannten und unbekannten Lösungen naturgemäß nur möglich, wenn sie annähernd zu gleicher Zeit mit dem Stickstoffreagens angesetzt sind. Die entstehende Farbe ist lichtempfindlich, die Verfasser benutzen zur Aufbewahrung der zu vergleichenden Proben einen schwarzen Kasten, der gegen Licht schützt, und arbeiten gleichzeitig mit etwa 20 Röhren.

Trotz der etwas umständlichen Handhabung hat die Methodik den Vorzug grosser Empfindlichkeit. Das Nitrat lässt sich noch in einer Verdünnung von 1 : 100000000 erkennen. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass nur kleine Flüssigkeitsmengen der zu untersuchenden Lösung zur Analyse benötigt werden.

Die Gegenwart von Nitriten wird angezeigt durch das Auftreten der Färbung, ohne dass Säure hinzugefügt ist.

Über den Ersatz des einwertigen Phenols durch mehrwertige Phenole bei der Bestimmung von Nitraten nach Kjeldahl haben B. M. Margosches und E. Scheinost [1]) Versuche angestellt. Es ergibt sich, dass von den in Frage kommenden Verbindungen sich lediglich Phloroglucin und Resorcin zur Nitrierung eignen. Diejenigen Phenole, die reduzierende Eigenschaften besitzen, wie Hydrochinon, Oxyhydrochinon, Brenzcatechin und Pyrrogallol sind zur Kjeldahlisation ungeeignet, weil sie infolge ihrer Reduktionswirkung das Nitrat in niedere Stickoxyde überführen, ehe eine Nitrierung erfolgt ist, die gleichbedeutend ist mit der Fixierung des Nitratstickstoffs, wie sie für eine quantitative Überführung des Nitratstickstoffs auf dem Wege Nitro-Amino- in Ammoniakstickstoff nötig ist.

O. Wehrmann.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58**, 1857 (1925).

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Über die geringe Empfindlichkeit des Arsennachweises mit Natriumhypophosphitlösung[1]) **bei Eisenpräparaten des D. A. B. 6** (Ferr. pulv., Ferr. reduct. und Liqu. ferr. sesquichlor.) berichtet G. Brause[2]). Selbst bei Anwesenheit von 0,5 *mg* As in 1 *ccm* der aus Ferr. pulv. hergestellten Eisenchloridlösung, bezw. von 1 *mg* Arsen in 1 *ccm* Liqu. ferri sesquichlor. fällt die Arzneibuchprobe trotz dieser erheblichen Arsenmengen negativ aus. Die Erkennung der bräunlichen Färbung bei Anwesenheit von Arsen ist an und für sich durch die gelblich-bräunliche Färbung der Mischung erschwert. Nach der Prüfungsvorschrift des D. A. B. 6 wäre bei den genannten Eisenpräparaten ein etwa 50mal höherer Arsengehalt als nach D. A. B. 5 zulässig, was bei der Herausgabe des A. D. B. 6 wohl nicht beabsichtigt war.

Im allgemeinen ist es möglich, noch etwa $^1/_{100}$ *mg* Arsen in 1 *ccm* Flüssigkeit mit Natriumhypophosphitlösung nachzuweisen. Um diese Empfindlichkeit auch bei den genannten Eisenpräparaten zu erzielen, setzt man zweckmäßig nach G. Looff[3]) etwas Zinnchlorür hinzu. Die Ausführung der Probe auf Arsen bei den Eisenpräparaten des D. A. B. 6 gestaltet sich dann so, dass man zu der Mischung von 1 *ccm* der zu untersuchenden, eisenhaltigen Flüssigkeit mit 3 *ccm* Natriumhypophosphitlösung 0,5 *g* krystallisiertes Zinnchlorür hinzusetzt, dieses durch Umschwenken in Lösung bringt, wodurch die braune Farbe der Eisenchloridlösung verschwindet und eine nahezu wasserklare Flüssigkeit erhalten wird, und nun eine Viertelstunde im Wasserbad erhitzt. Auf diese Weise lässt die Reaktion noch $^1/_{100}$ *mg* Arsen in 1 *ccm* Eisenlösung erkennen. E. Schubert.

Eine quantitative Bestimmungsmethode von Campher in Campherspirituslösungen wird von E. Susser[4]) mitgeteilt. Die Methode beruht auf der Eigenschaft des Salols, mit Campher eine Molekularverbindung, den Salolcampher, zu bilden.

$$C_{10}H_{16}O + C_{13}H_{10}O_3 = C_{10}H_{16}O \,.\, C_{13}H_{10}O_3.$$

Ausführung der Analyse: In einen gewogenen Erlenmeyerkolben von 100 *ccm* Inhalt werden 10,0 *g* Campherspirituslösung eingewogen und mit 70 *ccm* Wasser versetzt. Zu der Mischung gibt man etwa 8,0 *g* (analytisch gewogen) im Exsiccator getrocknetes, chemisch reines Salol zu und schüttelt den Kolben. Salol und Campher setzen sich auf dem Boden des Kolbens ab, die darüber stehende klare Spiritus-Wasserlösung wird durch einen gewogenen Gooch tiegel filtriert, indem auf den Tiegelboden zwei Filtrierpapierscheiben gelegt und mit einem Porzellannetz zugedeckt werden. Der Tiegel wird nach dem Filtrieren

[1]) Das Natriumhypophosphit-Reagens wird in der Literatur zuweilen als Bougaults Reagens bezeichnet; als erster prüfte Johannes Thiele Natriumhypophosphit als Arsenreagens, so dass das Reagens richtiger als Thieles Reagens zu bezeichnen ist. — [2]) Pharm. Ztg. **71**, 1398 (1926). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **30**, 248 (1891). — [4]) Pharm. Zentralhalle **69**, 499 (1928).

der Flüssigkeit mit einigen Tropfen konzentrierter Salolspirituslösung ausgespült. Der Kolben mit dem Rückstand wird in ein bis auf 50 bis 60° C angewärmtes Wasserbad eingestellt, wodurch sich unter Schmelzen eine ölige Flüssigkeit, bestehend aus Salolcampher und Salol, bildet. Er wird dann wieder aus dem Wasserbad genommen, eine Stunde lang in einem kühlen Raume aufbewahrt, damit der Überschuss an Salol auskrystallisiert: ist dies nach einer Stunde noch nicht geschehen, so kann durch Schütteln des Kolbens die Krystallisation beschleunigt werden. Der ganze Inhalt des Kolbens wird hierauf in den Gooch-tiegel gegeben und der ölige Salolcampher vom Krystallsalol möglichst gut abgesaugt. Das Salol wird mit 5 *ccm* konzentrierter Salolspiritus-lösung gewaschen und der Spiritus abgesaugt. (Die konzentrierte Salol-spirituslösung löst nur Salolcampher.)

Das Salol aus dem Tiegel wird auf einen Bogen glattes Papier (kein Filtrierpapier) gelegt. Der Inhalt des Kolbens wird mit einigen *ccm* Äther abgespült und auf ein Uhrglas gebracht: der Äther wird ver-dunstet. Das auf dem Uhrglas verbleibende Salol wird dann zwischen zwei Bogen weisses Papier gebracht und sorgfältig ausgepresst, bis auf dem Papier kein Fettfleck bleibt. Jetzt wird es zur Hauptmasse zugefügt und dann die Gesamtmenge zuerst an der Luft getrocknet, bis der Camphergeruch verschwunden ist, hierauf in den früher be-nutzten Erlenmeyerkolben gegeben und im Exsiccator bis zum kon-stanten Gewicht getrocknet. Der Kolben mit dem Salol wird hierauf gewogen und das Gewicht des letzteren ermittelt.

Ebenso wird der Gooch tiegel im Exsiccator bis zum konstanten Gewicht getrocknet, dann gewogen und von dem erhaltenen Gewichte dasjenige des Tiegels abgezogen. Durch Addition der beiden Differenzen ergibt sich das Salolquantum, welches mit dem Campher unverbunden geblieben ist: durch Subtraktion dieser Menge von der für die Analyse verwendeten Salolmenge ergibt sich das mit dem Campher verbundene Salol. Berechnung: % Campher $= \frac{a \cdot 71{,}06}{b}$, worin a = die mit dem Campher verbundene Salolmenge, b = das zur Analyse genommene Quantum des Campherspiritus bedeuten und die Zahl 71,06 durch Division $\frac{\text{Mol. Gew. des Camphers}}{\text{Mol. Gew. des Salols}} \times 100$ erhalten wurde. E. Schubert.

Druckfehler-Berichtigung.

In Heft 1/2 des Bandes **76** muss es heissen: Seite 19, Zeile 1 von oben „Schudel" statt „Schudel". Seite 72, Zeile 1 von oben „Aldosen-" statt „Aldasen".

In Heft 7/8 des Bandes **76** muss es heissen: Seite 272, Zeile 15 von oben „oscillieren-" statt „oscilieren-".

In Heft 9/10 des Bandes **76** muss es heissen: Seite 364, Zeile 13 von oben (Spalte 5) „p-Dinitrobenzol" statt „*o*-Dinitrobenzol" und Zeile 12 von unten „p-Toluidin" statt „*o*-Toluidin".

Bestimmung und Trennung von Formaldehyd und Acetaldehyd mittels Methons.

Von

D. Vorländer.

Bearbeitet mit Curt Ihle und Hans Volkholz.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.

[Eingegangen am 9. Januar 1929.]

Das Verhalten der Aldehyde gegen Methon $C_8H_{12}O_2$ [1]) eignet sich nicht nur zu qualitativen Versuchen, sondern auch für die quantitative Bestimmung von Formaldehyd oder Acetaldehyd in Lösungen:

I. Man bringt die nach 12stündigem Erwärmen auf 50° und nach 12- bis 16stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ausgefällten Niederschläge von Methylen-, bezw. Äthyliden-Dimethon nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und nach dem Trocknen im Vakuum zur Wägung, oder man löst die ungewogenen, ausgewaschenen Niederschläge in Weingeist und titriert die Lösungen mit Alkalilauge und Phenolphthalein. Die Methylenverbindung ist einbasisch, die Äthylidenverbindung bei 65—70° zweibasisch. Nur die Methylenverbindung kann durch Trocknen bei 90—95° zur Gewichtskonstanz gebracht werden. Wenn a die gewogene Menge Kondensprodukt bedeutet, so ist die Umrechnungsgleichung für Formaldehyd 292 : 30 = a : x, für Acetaldehyd 306 : 44 = a : x. 1 Mol Acetaldehyd entspricht beim Titrieren 2 *l* n-Lösung, 1 Mol Formaldehyd 1 *l* n-Natronlauge.

Angewandter Formaldehyd *g*	Erhaltene Menge Methylendimethon *g*	Gefunden Formaldehyd *g*
0,036	0,3528	0,0362
0,036	0,3532	0,0363
0,036	0,3536	0,0363

[1]) Diese Ztschrft. 77, 241 (1929).

Angewandte Menge Acetaldehyd	Ausfällung mit etwa 0,5 *g* Methon in H_2O-Lösung	Erhaltene Menge Äthylidendimethon	Gefunden	
			Acetaldehyd	mit Korrektur für die Löslichkeit[1])
g	*ccm*	*g*	*g*	*g*
0,054	125	0,3654	0,052	0,054
0,054	250	0,3543	0,051	0,054
0,054	500	0,3500	0,050	0,056

Angewandt je 20 *ccm* 0,27 %ige Acetaldehydlösung *g* CH_3COH	Ausgefällt mit 0,4—0,7 *g* Methon in Wasser	Verbraucht n-Natronlauge bei 70°	Gefunden	
			Acetaldehyd	mit Korrektur für die Löslichkeit[1])
	ccm	*ccm*	*g*	*g*
0,054	100	2,298	0,051	0,052
0,054	100	2,295	0,050	0,051
0,054	100	2,284	0,050	0,051

II. Man versetzt die Lösung der Aldehyde mit überschüssige Methonlösung von bestimmtem Methon-Gehalt, filtriert die nach I gebildeten Niederschläge ab, wäscht sie mit kaltem Wasser und titrier im Filtrat und Waschwasser den Überschuss des unverbundenen ein basischen Methons mit Natronlauge und Phenolphthalein. Da 1 Mo Aldehyd zwei Äquivalente Methon bindet, so entspricht für Form aldehyd und auch für Acetaldehyd ein Liter n-Methonlösung der halben Mol Aldehyd: 1 *ccm* n-Methonlösung = 0,015 *g* Formaldehy = 0,022 *g* Acetaldehyd.

Angewandt		Verbrauch an n-Natronlauge	Differenz n-Lösung	Gefunden
Formaldehyd	n-Methonlösung			Formaldehyd
g	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g*
0,036	3,166	0,716	2,450	0,037
0,036	3,591	1,238	2,353	0,035
0,036	4,307	1,845	2,462	0,037
0,036	3,589	1,137	2,452	0,037

[1]) Siehe S. 327.

Angewandt 20 *ccm* 0,27 %ige Acetaldehydlösung	Angewandte Menge Methon			Verbrauch an n-Natronlauge	Differenz n-Lösung	Gefunden	
		gelöst in Wasser	n-Lösung			Acetaldehyd	mit Korrektur
g CH_3COH	*g*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g*	*g*
0,054	0,4514	250	3,224	0,807	2,417	0,053	0,056
0,054	0,5388	500	3,849	1,420	2,429	0,053	0,059
0,054	0,5713	100	4,081	1,659	2,422	0,053	0,054
0,054	0,6077	75	4,337	1,978	2,359	0,052	0,053
0,054	0,6282	75	4,487	2,049	2,438	0,054	0,054
0,054	0,6030	100	4,307	1,791	2,516	0,055	0,056
0,054	0,5025	125	3,588	1,188	2,400	0,053	0,054

III. Nur für Formaldehyd anwendbar ist das Verfahren, den mit einer bestimmten Menge überschüssiger, titrierter alkoholisch-wässriger Methonlösung[1]) (oder mit gewogenem, pulverisierten Methon) entstandenen Niederschlag, ohne ihn zu filtrieren, nach 48 stündigem Stehen mit warmem Alkohol in Lösung zu bringen und die gesamte Lösung mit 0,1 n-Natronlauge und Phenolphthalein bei Zimmertemperatur zu titrieren. Dieses einfache Verfahren beruht auf der Tatsache, dass das Methon bei der Verbindung mit Formaldehyd die Hälfte seiner sauren Eigenschaften verliert. Die Verfahren II und III setzen voraus, dass der Säuregehalt der zu bestimmenden Aldehydlösungen und des Alkohols usw. bekannt ist und in Abzug gebracht werden kann.

Die gesuchte Menge Formaldehyd ist gleich der Differenz zwischen der angewendeten und der nach der Reaktion gefundenen Menge Methon, beide ausgedrückt in *ccm* n-Lösung, multipliziert mit 0,030.

Angewandt		Gefunden n-Natronlauge	Differenz in n-Lösung	Gefunden Formaldehyd
Formaldehyd	n-Methonlösung			
g	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g*
0,036	3,385	2,205	1,180	0,0354
0,036	3,565	2,379	1,186	0,0356
0,036	3,371	2,185	1,186	0,0356
0,036	3,047	1,851	1,196	0,0359

[1]) Z. B. 20,0 *g* Methon in 250 *ccm* Weingeist gelöst, mit Wasser auf 500 *ccm* verdünnt. Weingeist und Wasser werden zuvor mit 0,02 n-Natronlauge und Phenolphthalein titriert, um den Säuregehalt der Lösungsmittel in Anrechnung bringen zu können.

Die Anwesenheit von grösseren Mengen Alkohol und von verdünnter Salzäure oder Schwefelsäure beeinträchtigt die quantitative Ausfällung der Aldehyde. Die Säuren müssen vor der Fällung mit Sodalösung oder Natronlauge neutralisiert werden. Setzt man nach der Fällung zum fertig gebildeten, schwerlöslichen Kondensprodukt verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu, so wird dessen Zusammensetzung allmählich geändert, insofern die Acetaldehydverbindung in Anhydrid übergeht. Alkohol und Aceton wirken nur als Lösungsmittel auf die Quantität der gefällten Kondensprodukte ein. Kleinere Mengen von Alkohol und Aceton sind kaum störend. Die Fällung des Propionaldehyds mit Methon liess sich zu quantitativen Bestimmungen nicht verwerten; sei es, dass der Niederschlag in Wasser nicht hinreichend schwer löslich ist, sei es, dass er nicht quantitativ gebildet wird. Die Formaldehydbestimmungen mit Methon ergaben beim Vergleich mit den Methoden von L. Legler[1]) und von O. Blank und H. Finkenbeiner[2]) gute Übereinstimmung; ebenso stimmten die Acetaldehyd-Methon-Bestimmungen mit denen nach der Methode von R. Bourcart[3]) gut überein.

Handelt es sich um die

Analyse von Mischungen von Formaldehyd und Acetaldehyd

so stehen folgende Wege offen:

1. Man erwärmt das abfiltrierte, noch feuchte oder im Vakuum getrocknete Gemisch der Methonverbindungen mit der vier- bis fünffachen Menge Eisessig 6—7 Stunden in siedendem Wasser, versetzt dann die Eisessiglösung zur Abscheidung der Kondensprodukte mit eiskaltem Wasser und filtriert den Niederschlag nach 12stündigem Stehen in der Kälte ab. Der Niederschlag wird mit Wasser in ein Kölbchen gespült und mit kalter verdünnter Sodalösung (spez. Gew. 1,095) geschüttelt, wobei die Formalverbindung unverändert in Lösung geht und aus dem alkalischen Filtrat mit Essigsäure (oder mit verdünnter Salzsäure bis zur Methylorange-Färbung) gefällt werden kann, während die Acetaldehydverbindung, durch das Erhitzen mit Eisessig in Anhydrid verwandelt, in kalter Sodalösung unlöslich, zurückbleibt.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **23**, 80 (1884).
[2]) Vergl. diese Ztschrft. **39**, 62 (1900); **44**, 17 (1905).
[3]) Vergl. diese Ztschrft. **29**, 609 (1890).

Das Verfahren ist wegen der Löslichkeit der Verbindungen in Eisessig-Wasser nicht sehr genau, immerhin kann man Formaldehyd neben Acetaldehyd (und auch neben anderen Aldehyden) mit Sicherheit nachweisen und die Menge der Aldehyde ungefähr ermitteln.

Angewandt		In Sodalösung		Gefunden	
Acetaldehyd	Formaldehyd	unlöslich[1])	löslich	Acetaldehyd	Formaldehyd
g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
0,065	0,018	0,343	0,144	0,052	0,015
0,065	0,036	0,414	0,277	0,063	0,029

2. Man versetzt die Mischung der beiden Aldehyde in wässriger Lösung mit einer genau abgewogenen oder titrierten Menge überschüssigen Methons, bringt nach etwa 15 stündigem Stehen, ohne zu filtrieren, die abgeschiedenen Kondensprodukte durch Zusatz von Weingeist in Lösung und titriert diese ganze Lösung bei 65—70° mit 0,1 n-Alkalilauge. Der Säuregehalt von Wasser, Alkohol und Aldehydlösungen muss in Abzug gebracht werden (vergl. I und III). Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure dürfen nicht zugegen sein, weil sie das Äthylidendimethon in Anhydrid verwandeln. Das Verfahren gibt bei Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd in der zu bestimmenden Mischung recht genaue Resultate für Formaldehyd.

Angewandt		Angewandt	Mit		Gefunden
Formaldehyd	Acetaldehyd	n-Methonlösung	n-Natronlauge titriert	Differenz	Formaldehyd
g	*g*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g*
0,090	0,068	11,350	8,321	3,029	0,091
0,090	0,068	12,069	8,993	3,076	0,092
0,090	0,034	11,274	8,233	3,041	0,091
0,090	0,017	11,888	8,834	3,054	0,092

Dagegen wurde um so weniger Alkalilauge beim Titrieren der Mischung der Kondensprodukte verbraucht, je höher der Überschuss von Acetaldehyd anstieg, vermutlich weil die Umwandlung des Äthyliden-

[1]) Mol des Anhydrids des Äthylidendimethons = 288.

dimethons in die zweibasische Dienolform bei 70° in Gegenwart der Alkalilauge keine vollständige ist, oder weil die Gegenwart der grösseren Mengen an Neutralsalzen die Acidität der Enolverbindungen mindert.

Angewandt		n-Methon-lösung	Mit n-Natron-lauge titriert	Differenz n-Lösung	Gefunden
Form-aldehyd	Acet-aldehyd				Form-aldehyd
g	*g*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g*
0,036	0,034	8,138	6,816	1,322	0,040
0,036	0,068	8,138	6,805	1,333	0,040
0,036	0,136	13,020	11,433	1,587	0,048
0,036	0,272	26,040	23,804	2,236	0,067

3. Durch indirekte Analyse: Wägung des Gemisches von Aldehydverbindungen nach I und Titration des unverbrauchten Methons im Filtrat nach II. Auch dieses Verfahren gab für den Gehalt an Formaldehyd in der Mischung befriedigende Werte.

4. Man bringt das Gemisch der Methonverbindungen zur quantitativen Fällung (vergl. I) und schüttelt Lösung und Niederschlag nach Zusatz von $^1/_{15}$ des Volumens kalter 50%iger Schwefelsäure während 16—18 Stunden auf der Maschine. Der Niederschlag wird sodann abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und mit kalter Sodalösung (spez. Gew. 1,095) verrieben oder geschüttelt. In Soda löslich ist unverändertes, mit verdünnter Säure fällbares Formaldimethon, als Rückstand bleibt das gebildete, in Soda unlösliche Anhydrid des Äthylidendimethons; beide werden gewaschen, getrocknet und gewogen. Entsprechend der geringeren Löslichkeit der Formalverbindung in Wasser ergaben sich für Formaldehyd bessere Werte (97—99%), als für Acetaldehyd (91—93%).

Angewandt		In Sodalösung		Gefunden	
Acet-aldehyd	Form-aldehyd	unlöslich	löslich	Acet-aldehyd	Form-aldehyd
g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
0,126	0,123	0,7601	1,1876	0,115	0,122
0,126	0,123	0,7522	1,1767	0,114	0,121

Diese vierte Arbeitsmethode gibt nach meinen bisherigen Erfahrungen die zuverlässigsten Werte, wenn auch die Genauigkeit zu wünschen übrig lässt.

Als Korrektur bei allen quantitativen Fällungen kann man entsprechend der mittleren Löslichkeit bei Zimmertemperatur einen Verlust von 0,001 *g* Formaldimethon und 0,008 *g* Äthylidendimethon für je 100 *ccm* wässriger Lösung oder je 100 *ccm* Waschwasser in Anrechnung bringen.

Da der Bedarf an Untersuchungsmethoden für Form- und Acetaldehydmischungen in neuerer Zeit zugenommen hat, so mag das Methon vielleicht hier und da von Nutzen sein. Der Hauptvorteil liegt darin, dass man die Bestimmungen bei Gegenwart von Alkoholen und Ketonen vornehmen kann. Infolge der Sonderstellung des Formaldehyds lässt sich dieser auch in Mischungen mit anderen Aldehyden (Benzaldehyd, Zimtaldehyd u. a.) nachweisen und bestimmen.

Beitrag zur Bestimmung des Siliciums.

Von

Theodor Heczko.

Mitteilung aus der Forschungsanstalt der deutschen Edelstahlwerke, Bochum.

[Eingegangen am 31. Januar 1929.]

Bekanntlich ist die im Laufe einer Analyse mit Salzsäure abgeschiedene, auf Papierfiltern gesammelte, im Platintiegel geglühte und gewogene Kieselsäure meist verunreinigt, hauptsächlich durch Oxyde dreiwertiger Metalle. Um die Menge des SiO_2 genau zu ermitteln, muss dieses abgeraucht und dann der Tiegel noch einmal gewogen werden. Das Abrauchen erfolgt in folgender Weise: Zusatz von Schwefel- und Flußsäure in genügenden Mengen, vorsichtiges Eindampfen, Abrauchen der Schwefelsäure, Glühen. Das Eindampfen und Abrauchen erfordert einen erheblichen Zeitaufwand.

Man kann diesen nun wesentlich verringern, wenn man nach dem Zusatz der Säuren ein geeignet grosses quantitatives Filter zerknüllt und es so in den Tiegel hineinbringt, dass es mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Ist die Menge der Kieselsäure klein und hat man dementsprechend nur wenig Säuren zusetzen müssen, so werden diese vollkommen vom Papier aufgesaugt. Man kann dann gleich mit einem Bunsenbrenner erhitzen, wie bei der Verbrennung eines gewöhnlichen

nassen Filters, und so die Entfernung der Flüssigkeit in kürzester Zeit bewerkstelligen. Dieser Fall trifft z. B. bei der Analyse der meisten technischen Eisenlegierungen zu. Bei grösseren Kieselsäuremengen und entsprechend grösseren Säurezusätzen muss allerdings zunächst eingedunstet werden; doch wird auch dann der Verdampfungsvorgang beschleunigt, weil der aus der Flüssigkeit herausragende Teil des Filters die Fläche, auf der Verdampfung stattfindet, wesentlich vergrössert.

Der beschriebene Kunstgriff kann auch eine wesentliche Ersparnis bedeuten; denn mit seiner Hilfe wird eine gegebene grosse Zahl von Analysen in einer vorgeschriebenen kurzen Zeit mit viel weniger Platintiegeln bewältigt als ohne seine Anwendung.

Das Verfahren ist sehr einfach und naheliegend; ich habe aber in der mir zugänglichen Literatur keine diesbezüglichen Angaben finden können.

Bochum, den 28. Januar 1929.

Über den Titrationsendpunkt bei der Bestimmung der Weinsäure nach Goldenberg.

Von

D. Alfred Uhl.

Mitteilung der Landwirtschaftlich-chemischen Bundes-Versuchsanstalt Wien.

[Eingegangen am 2. Februar 1929.]

Bei der Untersuchung weinsäurehaltiger Rohmaterialien nach Goldenberg wird bekanntlich der Endpunkt der Titration durch Tüpfeln mit «empfindlichem Lackmuspapier» ermittelt[1]). Wiederholte Differenzen mit den Ergebnissen anderer Untersuchungslaboratorien, die immer wieder auf die Art der Endtitration zurückzuführen waren, gaben Anlass, die hier vorliegenden Verhältnisse genauer zu studieren.

Die stets wiederkehrende Streitfrage ist die: Soll man auf eben gerade beginnende Blaufärbung titrieren, oder auf einen deutlich sichtbaren blauen Ring? Die naheliegende Vermutung, dass sich diese Verschiedenheit der Methode durch Anwendung der gleichen Titrationsart sowohl beim Titrieren, als auch bei der Titerstellung mit 100%igem Weinstein ausschalten lassen müsse, wird durch die Erfahrung nicht bestätigt, vielmehr findet man bei der Einstellung auf eben sichtbare

[1]) Diese Ztschrft. **47**, 57 (1908).

Blaufärbung in der Mehrzahl der Fälle einen etwas geringeren Weinsäuregehalt, als beim Titrieren auf deutlich sichtbaren Ring. Welche Art, zu titrieren, ist nun die richtige? Diese Frage wird durch die konventionelle Analysenvorschrift nicht beantwortet.

Bezüglich der «Genauigkeit» und «Sicherheit» sei vorausgeschickt, dass erfahrungsgemäß in der Hand des gleichen Analytikers bei hinreichender Übung und Verwendung des gleichen Tüpfelpapiers jede der Methoden Resultate liefert, die etwa auf 0,1 bis 0,2 *ccm* genau reproduzierbar sind. Die zwischen verschiedenen Chemikern auftretenden Differenzen sind also nicht auf die «Ungenauigkeit» der Bestimmung des Endpunktes zurückzuführen; sie dürften vielmehr darin begründet sein, dass in der bisherigen Messungsmethode ein beträchtlicher persönlicher Faktor enthalten ist, der aber für verschiedene Muster nicht konstant ist, sodass man auch durch dessen Berücksichtigung nicht zur Kongruenz der Resultate gelangen kann.

Bei der Ausarbeitung der Goldenberganalyse wurden offenbar stillschweigend folgende Voraussetzungen gemacht:

1. Reines weinsaures Natron, bezw. reines Seignettesalz reagiert neutral.
2. Rotfärbung des Lackmuspapieres zeigt «saure», Blaufärbung «alkalische» Reaktion an.
3. Das mit Alkohol ausgefällte und ausgewaschene Salzgemisch enthält praktisch keine fremden «Säuren» oder «Basen».

Dass Punkt 3 oft nicht genau zutrifft, geht offenbar schon daraus hervor, dass der Farbenumschlag bei der Analyse eines technischen Produktes meist wesentlich weniger scharf ist, als bei reinem Weinstein. Da nun der Indikator nur durch «Säuren», bezw. «Laugen» verändert wird, und schwache Säuren erfahrungsgemäß einen weniger scharfen Farbenumschlag liefern, als stärkere, liegt die Vermutung nahe, dass erstere die Ursache des unscharfen Umschlages darstellten, dass also der ausgewaschene Weinstein noch durch schwankende Mengen von «Pufferstoffen» verunreinigt sei.

Betrachtet man nun Voraussetzung 1 und 2 einstweilen noch als zutreffend, und bedenkt man, dass z. B. essigsaures Natron im Äquivalenzpunkt wegen der Hydrolyse in wässeriger Lösung alkalisch reagiert, so gelangt man leicht zu dem Schluss, dass nur die Titration auf eben beginnende Blaufärbung die «richtige» sei und dass man beim Einstellen auf «deutlich sichtbaren Ring» die Essigsäure oder eine andere schwache «Säure» des Pufferstoffes mittitriere, also in letzterem

Falle zu hohe Weinsäurewerte erhalte, da ja die ganze verbrauchte Lauge als Weinsäure berechnet wird. Dabei wird gleichzeitig angenommen, dass die Säure des Pufferstoffes in so geringer Menge vorhanden und so wenig dissoziiert sei, dass dadurch keine deutliche Rotfärbung des Papiers entstehe. Der Anhänger dieser Auffassung wird von dem Tüpfelpapier verlangen, dass es möglichst «empfindlich» sei, d. h. er wird unter verschiedenen Papiermustern das für das «beste» halten, das beim Laugenzusatz am frühesten eine Bläuung erkennen lässt. (s. u.).

Nun trifft aber weder Voraussetzung 1, noch 2 zu.

1. Reines «neutrales» Natriumtartrat und auch Seignettesalz reagieren nicht neutral, da ja auch die Weinsäure keine «starke» Säure ist und ihre Alkalisalze mithin in Wasser hydrolysiert sein müssen. Für eine 0,1 n-Lösung berechnet sich bei 25° der der Hydrolyse entsprechende p_H-Wert mit 7,97, wobei die Dissoziationskonstante der Rechtsweinsäure zu $97 . 10^{-4}$, die Dissoziationskonstante des Wassers zu $1{,}2 . 10^{-14}$ angenommen und weiterhin vorausgesetzt wurde, dass die Natronlauge und das Natriumtartrat völlig dissoziiert und die freie Weinsäure gänzlich undissoziiert sei.

2. Auch Voraussetzung 2 trifft bei den käuflichen Lackmus-, bezw. Azolithminpapieren nicht zu. Die mir zur Verfügung stehenden Papiere zeigten bei einem p_H-Wert von 5,9 bis 6,2 eben beginnende Blaufärbung und bei p_H 7,0 schon sehr starke Bläuung. Der eben beginnende Farbenwechsel zeigt also nicht den Neutralpunkt, sondern noch freie Säure an. — Über den Begriff der «Empfindlichkeit» eines Azolithminpapieres scheint vielfach einige Unklarheit zu herrschen, da hier zwei verschiedene Forderungen ineinander greifen. Man muss unterscheiden zwischen der «eigentlichen» Empfindlichkeit des Indikators [etwa im Sinne J. M. Kolthoffs[1])], d. h. der Erscheinung, dass schon durch äusserst geringe Laugen-(Säure)mengen ein bestimmter Farbenton erzeugt wird, und dem Umschlagsintervall[1]). Die «Empfindlichkeit» gegen Säure oder Lauge ist bedingt durch die Lage des Umschlagsintervalles in der p_H-Skala, während das Umschlagsintervall selbst, d. i. die Differenz der p_H-Werte der Extremfarben des Indikators, ein reziprokes Maß für die Schärfe der Titration darstellt. Wichtig ist also ein möglichst kleines Umschlagsintervall.

[1]) Der Gebrauch von Farbindicatoren, 3. Aufl. (1926).

um den Endpunkt der Titration möglichst scharf zu erkennen. Die Säure-(Laugen)empfindlichkeit dagegen ist von der Wahl des Indikators abhängig.

Es ergibt sich aus dem obigen, dass man bei der Titration von chemisch reinem Weinstein auf «deutlich sichtbaren Ring» dem der zugesetzten Lauge äquivalenten Betrag an Weinsäure näher kommt, als bei der Einstellung auf eben gerade sichtbare Blaufärbung, dass aber auch der so erhaltene Wert dem stöchiometrischen Verhältnis nicht genau entspricht. Bestätigt wird diese Tatsache durch die bekannte Erscheinung, dass die mit Hilfe von 0,2 n-Schwefelsäure genau eingestellte 0,2 n-Natronlauge bei der Titerstellung mit Weinstein einen scheinbaren Mindergehalt des Weinsteines von etwa 1% anzeigt, d. h. man braucht um etwa 1% weniger Lauge, als man erwarten sollte. Die Erklärung für diese Erscheinung liegt meiner Ansicht nach darin, dass bei der starken Schwefelsäure wegen des sehr steilen Potentialsprunges im Titrationsendpunkt die Laugenmenge zum Übergang vom p_H-Wert 6 zum Wert 8 praktisch gleich Null ist, dass also die Schwefelsäure schon beim p_H-Wert 6 völlig neutralisiert ist, die Weinsäure dagegen noch nicht.

In welcher Weise wird nun die Lage des Titrationsendpunktes durch die Anwesenheit von Pufferstoffen beeinflusst?

Als solche kommen hier in Betracht: andere organische Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure usw., dann ihre Natronsalze und endlich Eiweisskörper und dergl. Diese Säuren sind sämtlich schwächer als die Weinsäure.

Um die hier vorliegenden Verhältnisse zu erkennen, denken wir uns eine gewisse Menge a von reiner Weinsäure einmal ohne fremden Zusatz mit 0,2 n-Natronlauge titriert, und dann die gleiche Menge a nach Zusatz einer kleinen Menge von reinem Natriumacetat. Im letzteren Falle wird im Sinne der älteren Auffassung aus dem Natriumacetat durch den Überschuss der bedeutend stärkeren Weinsäure eine dem Natriumacetat praktisch äquivalente Menge freier Essigsäure abgeschieden und gleichzeitig eine der «freien» Essigsäure äquivalente Menge Weinsäure gebunden. Um in beiden Fällen für die gleiche Menge a der Weinsäure genau die gleiche Menge b der Lauge zu verbrauchen, müssen wir offenbar jedesmal auf den richtigen Äquivalenzpunkt titrieren, der aber in beiden Fällen nicht ganz identisch ist, denn der Äquivalenzpunkt der reinen 0,1 n-Tartratlösung liegt, wie

oben angegeben, bei etwa 8, der einer 0,1 n-Acetatlösung dagegen fast bei 9. Der p_H-Wert des Gemisches muss also jedenfalls über 8,0 liegen. Bei reiner Weinsäure ist also die zugesetzte Lauge der Säure äquivalent, wenn wir bis 8,0 titrieren, bei Gegenwart von Natriumacetat dagegen ist in diesem Punkt die entstandene Essigsäure noch nicht ganz abgesättigt, man würde also, wenigstens theoretisch, einen zu geringen Wert für die Gesamtweinsäure erhalten.

Durch den Zusatz des Natriumacetats wird also der Titrationsendpunkt der freien Weinsäure zwar nach der sauren Seite verschoben, aber bei Titration auf diesen Punkt würde man nicht die ganze, anfangs vorhandene Weinsäure erfassen, man müsste vielmehr die entstandene Essigsäure völlig mittitrieren.

Es wäre allerdings noch der andere Fall denkbar, dass wir ein Gemisch von freier Weinsäure und freier Essigsäure titrieren wollen. In diesem Falle wird zuerst die stärkere Weinsäure zum grössten Teil neutralisiert, dann ein Gemisch beider Säuren: man müsste dann, um die ganze, aber nur die ganze Weinsäure allein zu ermitteln, die Titration bei einem gewissen auf der «sauren» Seite liegenden p_H-Wert beenden, der aber, wie die Rechnung zeigt, von der Konzentration beider Säuren abhängig ist, so dass diese Berechnung für die Analyse nicht in Betracht kommen kann; es ist mithin nur die qualitative Aussage gerechtfertigt, dass der Äquivalenzpunkt in diesem Falle in der Tat nach der sauren Seite verschoben wird.

Sollten die mit dem Weinstein ausgefallenen Pufferstoffe unter den Bedingungen der Goldenberganalyse also sauer gegen Lackmus reagieren, so wäre die anfangs erwähnte Titration auf eben gerade erkennbare Bläuung gerechtfertigt, sollten sie aber neutralen oder basischen Charakter besitzen, so wäre der «deutlich blaue Ring» als richtigerer Endpunkt zu bezeichnen.

Erstere Annahme scheint mir nun wenig wahrscheinlich; denn alle hier in Betracht kommenden freien organischen Säuren sind in Alkohol vorzüglich löslich, und schwer lösliche saure Salze dieser Säuren, wie etwa der Weinstein, sind meines Wissens nicht bekannt. Überdies ist zu bedenken, dass in der mit Essigsäure versetzten Lösung der sehr starke Puffer Kaliumacetat in reichlicher Menge vorhanden ist, so dass als «freie» Säure wohl überhaupt nur Essigsäure in Betracht kommt, die durch den Alkohol ausgewaschen wird. Mithin dürfte also die Verunreinigung des Weinsteins an sich unter den Bedingungen

der Analyse neutraler oder schwach basischer Natur sein, die Titration auf deutlich sichtbaren Ring ist also meiner Ansicht nach die richtigere; vermutlich liegt aber der «wahre» Äquivalenzpunkt bei noch wesentlich alkalischerer Reaktion.

Um den hier geschilderten Schwierigkeiten zu entgehen, schlage ich vor, statt der unscharfen Definition des Titrationsendpunktes als Umschlagspunkt des Lackmus-(Azolithmin-)farbstoffes sich auf einen ganz bestimmten Titrierexponenten[1]) zu einigen und bis zu diesem entweder unmittelbar auf elektrometrischem Wege zu titrieren, oder das verwendete Azolithminpapier danach zu eichen.

Ob man den durch Vergleich mit verschiedenen Tüpfelpapieren, oder den auf Grund der potentiometrischen Titrierkurven auf statistischem Wege gefundenen Mittelwert als Titrierexponenten festsetzen soll, möge der Diskussion überlassen bleiben; das Wichtigste ist jedenfalls, dass überhaupt ein Wert festgelegt wird, da dann hoffentlich die häufigen Differenzen zwischen verschiedenen Analytikern verschwinden werden.

Um die elektrometrische Messung für die Zwecke der Praxis möglichst bequem zu gestalten, habe ich einen äusserst einfachen und wohlfeilen Apparat nach der Methode des «Umschlagspotentiales»[2]) konstruiert, der in einem früher erschienenen Artikel näher beschrieben ist[3]). Die Messung geschieht bei dieser Vorrichtung in einem gewöhnlichen Titrierkolben in der gebräuchlichen Weise. Man setzt zu der zu titrierenden Lösung etwas Chinhydron und unter fortwährendem Umschütteln so lange Lauge zu, bis der Zeiger des Galvanometers beim Drücken eines Knopfes die Ruhelage nicht mehr verlässt. Beim Umschlagspunkt des Azolithmins (p_H 6) ist die Genauigkeit trotz des billigen Galvanometers so gross, dass man den Endpunkt auf einen Tropfen 0,2 n-Lauge mit Sicherheit angeben kann. In dem p_H-Intervall 7—8 ist die Genauigkeit noch grösser. Die Festlegung des Titrationsendpunktes geschieht bei dieser Methode dadurch, dass man den oberen Teil der «Zelle» mit einer auf chemischem Wege definierten Pufferlösung vom gewünschten Titrierexponenten füllt. Bei der Goldenbergmethode führe ich die Titration in folgender Weise durch: zunächst

[1]) J. M. Kolthoff a. a. O.

[2]) W. D. Treadwell, vergl. diese Ztschrft. **63**, 103 (1923).

[3]) Diese Ztschrft. **77**, 280 (1929).

wird wie sonst in der Siedehitze mit irgend einer Azolithmintinktur bis zum Umschlag titriert, dann, ohne nachzuspülen, die Flüssigkeit samt Papierstoff möglichst vollständig in einen gewöhnlichen Titrierkolben gegossen, abgekühlt, und nunmehr mittels des elektrischen Apparates durch Weiter- oder Zurücktitrieren der richtige Endpunkt ermittelt, was ungefähr eine Minute Zeit erfordert.

Ich habe bis jetzt etwa 50 technische Proben in dieser Weise geprüft und gefunden, dass bei scharfem Farbenumschlag die Differenz zwischen der elektrometrischen und der colorimetrischen Methode immer 0 bis 0,1 *ccm*, bei unscharfem Umschlag 0,2—0,3 *ccm* betrug. Aus diesem Grunde, sowie auch deshalb, weil hier eigentlich die genauere Methode durch die ungenauere kontrolliert wird, sehe ich von einer Veröffentlichung des Zahlenmateriales ab. Ich möchte nur noch bemerken, dass in der hiesigen Anstalt auch an mehreren Hundert Weinmustern (Gesamtsäurebestimmung) und Fruchtsäften die gleiche völlige Übereinstimmung zwischen beiden Titrationsmethoden mittels dieses Apparates praktisch bewiesen wurde, worüber demnächst berichtet werden wird.

Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Quecksilbers.

Von

G. Spacu und G. Suciu.

Aus dem Laboratorium für analytische und anorganische Chemie der Universität zu Cluj, Rumänien.

[Eingegangen am 9. Februar 1929.]

Für die Anwendung der Komplexverbindungen in der analytischen Chemie bedeutet es einen wesentlichen Fortschritt, dass man die Methoden in dem Sinne ausgebaut hat, dass die betreffenden Verbindungen als solche zur Wägung gelangen können. In dieser Hinsicht bedeuten das Trocknen der mit Alkohol und Äther ausgewaschenen Niederschläge in der Kälte und die direkte Wägung der unveränderten Niederschläge die wesentlichste Vereinfachung auch in bezug auf die Herabsetzung der für eine Bestimmung erforderlichen Zeit.

Die neue Methode, welche hier beschrieben werden soll, beruht gerade auf der oben erwähnten Arbeitsweise und schliesst sich den

von G. Spacu und J. Dick[1]) vor kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlichten Methoden an, in welchen obiges Prinzip seine Anwendung fand. Der Unterschied besteht nur in der Zusammensetzung der Verbindung, die in diesem Falle benutzt wird, sie ist anderer Natur, da zugleich sowohl das Anion als auch das Kation komplex sind.

Bei Gelegenheit eines Studiums über die komplexe Konstitution verschiedener Doppelsalze in wässeriger Lösung stellten wir, zum ersten Male, unter andern auch die Verbindung: Quecksilbertetrajodo-Kupferäthylendiamin

$$(HgJ_4)\ (Cu\ en_2)$$ [2])

dar. Es zeigte sich, dass diese Komplexverbindung infolge ihrer Unlöslichkeit als Grundlage einer Methode zur Bestimmung des Quecksilbers sehr geeignet ist.

Wenn man nämlich eine neutrale oder schwach ammoniakalische Quecksilbersalzlösung in der Kälte mit Kaliumjodid und Kupferdiäthylendiaminnitrat (abgekürzt Kupraenitrat $(Cu\ en_2)\ (NO_3)_2 2H_2O$ (beide im Überschuss) versetzt so bildet sich sofort ein feinkrystallinischer, dunkelblauviolett gefärbter Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$(HgJ_4)\ (Cu\ en_2).$$

Die Reaktionen, welche dabei stattfinden, sind:

$$HgCl_2 + 4\,KJ = (HgJ_4)\,K_2 + 2\,KCl$$

$$(HgJ_4)K_2 + (Cu\,en_2)\,(NO_3)_2 = 2\,KNO_3 + (HgJ_4)\,(Cu\,en_2).$$

Die Analyse der Doppelamine ergab folgende Resultate:

Einwage	Gewogen	Gefunden	Berechnet für $(HgJ_4)\ (Cu\,en_2)$
g	*g*		%
Quecksilber	HgS	Hg %	
0,3697	0,0363	22,50	22,49
0,3008	0,0778	22,33	—
0,2355	0,0610	22,43	—
Kupfer	$(Cu\,Py_2)\,(SCN)_2$	Cu %	
0,3697	0,1406	7,14	7,13
0,3008	0,1148	7,18	—
0,2355	0,0907	7,17	—
Jod	AgJ	J %	
0,3280	0,3450	56,86	56,92

[1]) Diese Ztschrft. **71**, 97, 185, 442 (1927); **72**, 289 (1927); **73**, 279 (1928.)

[2]) en = $H_2N.CH_2.CH_2.NH_2$.

Einwage *g*	V *ccm*	Temp. °	H—b *mm*	Gefunden N %	Berechnet N %
Stickstoff					
0,0864	4,9	21	725	6,28	6,28
0,2418	14,05	21	707	6,28	—
0,3103	18,2	23	710	6,32	—

Aus dieser Analyse und aus der Synthese dieser Substanz ergeben sich leicht die Formel und die Konstitution der Verbindung.

Die Unlöslichkeit der Komplexverbindung in einer Kaliumjodid und $(Cu\,en_2)(NO_3)_2$ enthaltenden Lösung, wie in 95° oigem Alkohol und Äther, ermöglichten uns, eine neue, sehr genaue Methode zur Bestimmung des Quecksilbers auszuarbeiten, die in kürzester Zeit ausführbar ist.

Ausführung der Methode:

Man versetzt die neutrale oder schwach ammoniakalische Quecksilbersalzlösung, deren Volumen zwischen 80 und 500 *ccm* schwanken kann, mit Kaliumjodid im Überschuss, erhitzt fast zum Sieden und fügt eine kochende konzentrierte Lösung von Kupraenitrat $(Cu\,en_2)(NO_3)_2 . 2\,H_2O$ hinzu. Jetzt lässt man erkalten oder kühlt in irgend einer Weise ab, wobei sich allmählich schöne, tafelförmige, dunkelblau-violett gefärbte, grosse Krystalle abscheiden. Nach völligem Erkalten filtriert man durch einen Berliner Porzellanfiltertiegel B_2 oder C_2, oder auch durch einen Goochtiegel mit Asbest. Der mit Hilfe einer wässrigen Waschflüssigkeit [enthaltend 0,1 % KJ und 0,1 % Kupraenitrat $(Cu\,en_2)(NO_3)_2 . . 2\,H_2O$] völlig in den Tiegel gebrachte Niederschlag, wird noch 3—6 mal mit der gleichen Waschflüssigkeit, nachher 3—4 mal mit je 2 *ccm* 95%igem Alkohol den Tiegelwänden entlang, schliesslich noch 2—4mal mit je 2 *ccm* Äther nachgewaschen. Man trocknet 5—10 Minuten lang in einem Vakuumexsiccator und wägt. Aus dem Gewichte des gewogenen Niederschlags $(HgJ_4)(Cu\,en_2)$ lässt sich das Quecksilber leicht nach der Formel

$$Hg\,\% = \frac{F \times a \times 100}{e}$$

berechnen, wo a die Auswage, e die Einwage, F = 0,2249, sein Log. = — 1,30195 ist.

Der Niederschlag ändert sich weder an der Luft noch im Vakuum auch nach längerem Stehen bleibt er unverändert.

Die Ergebnisse der Beleganalysen beweisen die Genauigkeit der Methode.

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse:

Nr.	Angewandt $HgCl_2$ g	Gewogen $(HgJ_4)(Cuen_2)$ g	Gefunden Hg %	Berechnet Hg %
1	0,2965	0,9733	73,83	73,88
2	0,1079	0,3546	73,91	—
3	0,1317	0,4321	73,79	—
4	0,1063	0,3493	73,90	—
5	0,1092	0,3581	73,76	—
6	0,0890	0,2924	73,90	—
7	0,1818	0,5965	73,80	—
8	0,1287	0,4228	73,88	—
9	0,1633	0,5360	73,82	—
10	0,0700	0,2297	73,80	—
11	0,1832	0,6021	73,92	—
12	0,2326	0,7637	73,85	—
13	0,1372	0,4507	73,87	—
14	0,1308	0,4294	73,84	—
15	0,1109	0,3642	73,87	—
16	0,1650	0,5423	73,93	—
17	0,0711	0,2391	73,92	—
18	0,0911	0,2988	73,78	—
		Mittel . .	73,85	

Die Methode ist auch in Anwesenheit von grösseren Mengen von Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat anwendbar. Es ist bekannt, dass das Quecksilber fast ausschliesslich in saurer Lösung (Königswasser) zur Bestimmung vorliegt. In diesem Falle kann man sehr gut die Methode von J. Volhard[1]) anwenden; diese ist aber zeitraubend und kompliziert. Die oben beschriebene Methode ist hier ohne weiteres anwendbar. Man neutralisiert mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion, am besten in Anwesenheit eines Indikators. Ein kleiner Überschuss an Ammoniak beeinflusst die Ergebnisse keineswegs. Jetzt fügt man einen grösseren Überschuss an Kaliumjodid hinzu (etwa 2 %), erhitzt zum Sieden, fällt genau, wie oben beschrieben worden ist, und fügt ein Viertel des Volumens an kaltem destillierten Wasser hinzu.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **18**, 271, speziell 288 (1879).

Das Volumen der Lösung soll etwa 100—200 *ccm* für 0,3 *g* Quecksilber sein. Der grosse Überschuss an Kaliumjodid ist nötig, um durch die vollständige Zurückdrängung der Dissoziation:

$$[HgJ_4]'' \rightleftarrows HgJ_2 + 2\,J'$$

die etwaige Bildung der ebenfalls von uns zum ersten Male dargestellten Komplexamine $[HgCl_4](Cu\,en_2)$, oder $[HgCl_3]_2(Cu\,en_2)$ zu verhindern.

Weiterhin erwähnen wir, dass die Lösung nach dem Ausfallen nicht zu plötzlich abgekühlt werden darf, da sonst eine Okklusion der Ammonsalze erfolgen könnte.

Wir führten in dieser Weise mehrere Analysen unter verschiedenen Bedingungen aus. Die Ergebnisse sind ebenso zufriedenstellend wie die der neutralen Quecksilbersalzlösungen.

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nr.	Angewandt $HgCl_2$ *g*	HCl konz. *ccm*	HNO_3 konz. *ccm*	Gesamtvolumen d. Lösung *ccm*	KJ *g*	Gewogen $(HgJ_4)(Cu\,en_2)$ *g*	Gefunden Hg %	Berechnet Hg %
1	0,1120	7	7	150	4	0,4013	73,97	73,88
2	0,1700	7	7	150	4	0,5587	73,91	—
3	0,1664	7	7	150	4	0,5472	73,95	—
4	0,0919	5	5	150	3	0,3027	74,09	—
5	0,0881	5	5	150	3	0,2893	73,85	—
6	0,0775	5	5	150	3	0,2550	73,98	—
7	0,1605	5	5	150	3	0,5270	73,84	—
8	0,1619	10	5	150	4	0,5316	73,84	—
9	0,1458	10	5	250	3	0,4782	73,76	—
10	0,1341	12	5	200	4	0,4417	74,07	—
11	0,1052	10	5	150	4	0,3455	73,86	—
12	0,1174	10	5	150	4	0,3857	73,82	—
						Mittel . .	73,91	

Das Kupraenitrat, $(Cu\,en_2)(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$, das als Reagens benutzt wird, ist leicht darstellbar [1]). Man erhitzt auf dem Wasserbade eine Mischung einer wässrigen Lösung von 1 Teil Kupfernitrat und 2 Teilen Äthylendiamin, bis sich auf der Oberfläche der violettblauen Flüssigkeit eine Kruste bildet; man lässt erkalten, filtriert mit Hilfe einer Wasserstrahlluftpumpe und wäscht mit Alkohol und Äther aus. Noch einfacher kann man nach unseren Erfahrungen das Reagens, welches nicht

[1]) H. Grossmann und B. Schück, Ztschrft. f. anorg. Chem. **50**, 18 (1906).

unbedingt das Nitrat und fest sein muss, bereiten durch Versetzen einer Kupfersulfatlösung mit einer wässrigen Äthylendiaminlösung bis zum Erscheinen der dem Komplex ($Cu\,en_2$) charakteristischen dunkelblauvioletten Färbung. Der Überschuss an Äthylendiamin hat in diesem Falle keinerlei Nachteil bei der Bestimmung. Wir geben hier einige Analysen, die mit einem solchen Reagens ausgeführt wurden.

Nr.	Angewandt $HgCl_2$ g	Gewogen $(HgJ_4)(Cu\,en_2)$ g	Gefunden Hg %	Berechnet Hg %
1	0,0905	0,2974	73,90	73,88
2	0,1360	0,4466	73,85	—
3	0,0864	0,2834	73,76	—
4	0,1051	0,3452	73,86	—
5	0,0913	0,2997	73,82	—
6	0,1110	0,3643	73,81	—
		Mittel . .	73,83	

Der Überschuss des benutzten Äthylendiamins bei der Herstellung des Reagenses war die 5—6fache Menge des theoretisch Nötigen. Man hat natürlich in diesem Falle $(Cu\,en_2)SO_4$ als Reagens, das übrigens auch sehr gut gebraucht werden kann und auch, wie das Nitrat, eine Trennung des Quecksilbers vom Kupfer nach obiger Methode erlaubt.

Man versetzt die saure Lösung des Quecksilber- und Kupfersalzes mit Ammoniak bis fast zur neutralen, nachher mit Äthylendiamin bis zur alkalischen Reaktion. Nun erhitzt man zum Sieden und versetzt mit Kaliumjodid und $(Cu\,en_2)SO_4$ im Überschuss.

Die Vorteile unserer neuen Methode gegenüber der klassischen sind:

1. Grosse Genauigkeit vermöge der praktischen Unlöslichkeit des Niederschlages in den benutzten Flüssigkeiten und wegen des hohen Molekulargewichtes des zur Wägung gebrachten Niederschlages (M.-G. 891,9, darin Hg = 22,49 %), das die unvermeidlichen Fehler einer Bestimmung bedeutend vermindert.

2. Die leichte und rasche Ausführungsmöglichkeit der Bestimmung. Eine Bestimmung ist in etwa einer Stunde bequem ausführbar.

3. Ihre fast allgemeine Anwendbarkeit.

Infolge dieser Vorteile glauben wir, mit Recht hoffen zu können, dass die Methode die besten Dienste leisten wird.

Diese Methode kann auch zum Nachweis und zur Bestimmung des Quecksilbers in ganz geringen Mengen angewendet werden, da sich mittels dieser Reaktion noch 0,000007 *g* Hg in 1 *ccm* einer Lösung durch Bildung eines Niederschlages deutlich erkennen lassen. Die mit dieser Methode ausgeführten mikrochemischen Bestimmungen werden wir in aller Kürze veröffentlichen.

Die beschriebene Methode kann auch zur quantitativen Bestimmung des Jods im Quecksilberjodid, oder in den Verbindungen benutzt werden, die beim Zersetzen das Jod quantitativ an das Quecksilber, unter Bildung von Quecksilberjodid abgeben. Es genügt in diesem Falle, das vorhandene Quecksilberjodid in einem Überschuss von Kaliumjodid aufzulösen, mit Kupraenitrat $(Cu\,en_2)(NO_3)_2 . 2H_2O$ im Überschuss zu versetzen und im übrigen genau so zu verfahren, wie es oben bei der Bestimmung des Quecksilbers beschrieben worden ist. Aus dem zur Wägung gebrachten Niederschlag $(HgJ_3)(Cu\,en_2)$ berechnet man das Jod, indem man beachtet, dass einem Atom Quecksilber zwei Atome Jod entsprechen.

Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Cadmiums.

Von

G. Spacu und G. Suciu.

Aus dem Laboratorium für analytische und anorganische Chemie der Universität zu Cluj, Rumänien.

[Eingegangen am 22. Februar 1929.]

Wir beschrieben in der vorstehenden Abhandlung eine neue gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Quecksilbers, die auf den analytischen Eigenschaften der Komplexverbindung $[HgJ_4]\,[Cu\,en_2]$[1]) beruht[2]). Die entsprechende Verbindung des Cadmiums

$$[CdJ_4]\,[Cu\,en_2],$$

die ebenfalls bis heute unbekannt war, haben wir im Laufe eines Studiums über die komplexe Struktur verschiedener Verbindungen in wässriger Lösung erhalten. Es zeigte sich, dass sie ebenso gut zu einer quantitativen Bestimmung des Cadmiums benutzt werden kann, wie die oben genannte zur Bestimmung des Quecksilbers.

In der Tat, versetzt man die neutrale Lösung eines Cadmiumsalzes in der Kälte mit einem Überschuss von Kaliumjodid und Kupraenitrat

[1]) en $= H_2N . CH_2 . CH_2 . NH_2$.

[2]) Diese Ztschrft. **77**, 334 (1929).

$[Cu\,en_2]\,(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, so fällt das Cadmium sofort als ein krystallinischer, blauviolettgefärbter Niederschlag quantitativ aus. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung:

$$[CdJ_4]\,[Cu\,en_2],$$

wie aus den folgenden Analysenergebnissen ersichtlich ist.

Angewandte Substanz *g*	Gewogen *g*	Gefunden	Berechnet für $[CdJ_4]\,(Cu\,en_2)$
Cadmium	$Cd_2P_2O_7$	Cd %	Cd %
0,2487	0,0612	13,90	13,99
0,3052	0,0754	13,93	—
0,6058	0,1513	14,07	—
Kupfer	CuSCN	Cu %	Cu %
0,3052	0,0465	7,96	7,91
0,2487	0,0377	7,92	—
0,6058	0,0937	7,99	—
Jod	AgJ	J %	J %
0,1374	0,1610	63,34	63,16
0,0962	0,1124	63,14	—
0,0921	0,1078	63,27	—
0,1112	0,1298	63,10	—

Einwage *g*	Gemessener Stickstoff *ccm*	Temp. °	H—b *mm*	Gefunden N %	Berechnet N %
Stickstoff					
0,2120	13,85	18	701	7,07	6,97
0,2383	15,50	18	701	7,04	—

Die völlige Unlöslichkeit dieser Komplexverbindung in einer wässrigen Lösung, die 1 % Kaliumjodid und 0,3—0,5 % Kupraenitrat ($[Cu\,en_2]\,(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) enthält, in 95—100 %igem Alkohol wie in Äther, ermöglichten es uns, sie mit Hilfe des bereits in früher veröffentlichten Methoden angewandten Prinzips — Trocknen des Niederschlags im luftleeren Raum [1]) — zu einer bequemen Bestimmungsmethode für das Cadmium zu benutzen.

[1]) G. Spacu und J. Dick, diese Ztschrft. **74**, 188 (1928).

Die Arbeitsweise ist die folgende:

Die auf 100—300 *ccm* verdünnte neutrale Lösung des Cadmiumsalzes wird mit einem Überschuss von Kaliumjodid versetzt, zum Sieden erhitzt und mit einer heissen konzentrierten Lösung von Kupraenitrat $[(Cu\,en_2)\,(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]$ gefällt. Während des Abkühlens scheidet sich der Niederschlag $[CdJ_4]\,[Cu\,en_2]$ in schönen, grossen Krystallen ab. Nach völligem Abkühlen filtriert man durch einen Berliner Porzellanfiltertiegel, bringt den Niederschlag mit einem Waschwasser, das 1% Kaliumjodid und 0,3% Kupraenitrat $[(Cu\,en_2)\,(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]$ enthält, völlig in den Tiegel, wäscht mit demselben Waschwasser noch einigemal nach, dann 4—6mal mit je 2 *ccm* 96—100%igem Alkohol und schliesslich 3—4mal mit je 2 *ccm* Äther aus, trocknet 5—10 Minuten im Vakuum und wägt.

Der Niederschlag ändert sich im luftleeren Raum in keinerlei Beziehung und wird als solcher $[CdJ_4]\,[Cu\,en_2]$ zur Wägung gebracht, aus dessen Gewicht sich das Cadmium dann nach der Formel

$$Cd\,\% = \frac{a \times F \times 100}{e}$$

leicht berechnen lässt; hierbei ist F = 0,1399 oder dessen Log. — 1,14580.

Die in dieser Weise ausgeführten Bestimmungen ergeben Resultate, die nichts zu wünschen übrig lassen, wie das aus der nachstehenden Tabelle der Ergebnisse mehrerer Beleganalysen ersichtlich ist.

Infolge des sehr hohen Molekulargewichtes der Verbindung (803,70), die nur 13,99% Cadmium enthält, vermindern sich die unvermeidlichen Analysenfehler bedeutend.

Ist die vorliegende Cadmiumsalzlösung sehr sauer, so verdampft man zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und verfährt weiterhin wie oben angegeben. Kleine Säuremengen werden mit Ammoniak neutralisiert unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Ist die Lösung stark ammoniakalisch oder enthält sie viel Äthylendiamin, so löst sich der Niederschlag teilweise auf. Grössere Mengen von Ammonsalzen verhindern ebenfalls das quantitative Ausfallen des Niederschlages; die Ergebnisse sind zu niedrig.

Die Verbindung, die wir als Reagens benutzen, das Kupraenitrat $([Cu\,en_2]\,(NO_3)_2 \cdot 2H_2O)$ kann leicht nach H. Grossmann und B. Schück[1]) dargestellt werden: Man erhitzt auf einem Wasser-

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **50**, 15 (1906).

bade ein Gemisch von Kupfernitrat mit Äthylendiamin im Verhältnis 1 Cu : 2 en, bis sich an der Oberfläche der Lösung eine Kruste bildet. Nach dem Auskühlen filtriert man und wäscht mit Alkohol und Äther aus. Das Präparat darf kein freies Äthylendiamin enthalten.

Tabelle.

Nr.	Angewendet $3\ CdSO_4 . 8\ H_2O$ g	Gewogen $[CdJ_4]\ [Cu\ en_2]$ g	Gefunden Cd %	Berechnet Cd %
1	0,1059	0,3315	43,78	43,83
2	0,1399	0,4377	43,77	—
3	0,1897	0,5935	43,76	—
4	0,2212	0,6943	43,90	—
5	0,1036	0,3247	43,83	—
6	0,1196	0,3747	43,83	—
7	0,1790	0,5618	43,89	—
8	0,1330	0,4180	43,93	—
9	0,1075	0,3377	43,94	—
10	0,1227	0,3847	43,86	—
11	0,1080	0,3388	43,80	—
12	0,1433	0,4488	43,82	—
13	0,1147	0,3587	43,75	—
14	0,1178	0,3694	43,87	—
15	0,1593	0,4998	43,89	—
16	0,0781	0,2453	43,85	—
17	0,1372	0,4295	43,80	—
18	0,0907	0,2847	43,90	—
19	0,0915	0,2870	43,88	—
20	0,0922	0,2886	43,79	—

Der Vorteil der hier beschriebenen Methode den klassischen Methoden zur Bestimmung des Cadmiums gegenüber besteht hauptsächlich in ihrer schnellen Ausführbarkeit und Genauigkeit. Sie steht der bereits beschriebenen Quecksilbermethode aber nach, sowohl bezüglich ihrer Anwendbarkeit wie auch der Ausführung.

Herstellung organischer Reagenzien im analytischen Laboratorium.

I. Diphenyl-carbazid und Diphenyl-carbazon.

Von

K. H. Slotta und K. R. Jacobi.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

[Eingegangen am 22. Februar 1929.]

In zwangloser Folge soll an dieser Stelle die einfache, schnelle und billige Herstellung einiger organischer Stoffe beschrieben werden, die sich in neuerer Zeit im analytischen Laboratorium als Reagenzien Eingang verschafft haben. Trotzdem man sie kaufen kann, ist es vielleicht manchem Analytiker lieber, um Zeit oder Geld zu sparen, sie selber zu bereiten.

Der Weg der Darstellung ist bekannt. Für uns handelte es sich um die Ausarbeitung genauer Arbeitsvorschriften, die auch einem weniger Geübten die Gewinnung der Präparate sicher ermöglichen. In Hochschulinstituten wird es leicht möglich sein, von den Praktikanten der organischen Abteilung diese Reagenzien für die anorganische Abteilung herstellen zu lassen. Mancher vielbeschäftigte Analytiker der Praxis wird ihre Darstellung an Hand der vorliegenden genauen Angaben einem zuverlässigen Laboranten überlassen können.

In der vorliegenden Arbeit sei die Darstellung des Diphenyl-carbazids $C_6H_5.NH.NH.CO.NH.NH.C_6H_5$ und seines Oxydationsproduktes, des Diphenyl-carbazons $C_6H_5.NH.NH.CO.N:N.C_6H_5$, besprochen. Es ist noch nicht klargestellt, welcher der beiden Stoffe eigentlich als Reagens wirkt[1]). Wahrscheinlich wird aber, auch wenn man das Carbazid anwendet, dieses zunächst oxydiert; das entstandene Carbazon reagiert dann mit den Metall-Ionen. Demnach würde es sich in den meisten Fällen empfehlen, von vornherein das Carbazon anzuwenden.

---

[1]) P. Cazeneuve, Compt. rend. **130**, 1478 (1900); Bull. soc. chim. de Paris [3] **23**, 592 (1900); vergl. diese Ztschrft. **41**, 568 (1902); **45**, 96 (1906); E. Bamberger, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **44**, 3743 (1911); F. Feigl und F. L. Lederer, Monatsh. f. Chem. **45**, 63 (1924); siehe auch F. Feigl, diese Ztschrft. **72**, 113 (1927); A. Stock und W. Zimmermann, Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 546 (1928).

Benutzt wird Diphenyl-carbazid, bezw. -carbazon besonders zum Nachweis kleinster Mengen von Quecksilber und von Magnesium[1]). Bei der Eisen-[2]), Kupfer-[3]) und Vanadintitration[4]) ist es als Indikator empfohlen worden. Ausserdem soll es sich beim Nachweise der Zersetzungsstoffe von Ölen und Fetten[5]) und bei der Feststellung eines etwaigen Chromgehaltes gebleichter Fette[6]) bewährt haben.

Zur Darstellung der beiden Körper kommt nur Phenylhydrazin als Ausgangsmaterial in Frage. Anfangs hat man dieses mit Harnstoff zusammengeschmolzen. Alle Angaben über Zeit, Temperatur, Ausbeute usw. sind ungenau oder fehlen vollständig[7]). Man versuchte auch Phosgen in einer Toluollösung damit zur Reaktion zu bringen. Dabei verliert man natürlich sehr viel des teuren Phenylhydrazins als salzsaures Salz und erzielt nur mühsam eine unbefriedigende Ausbeute

---

[1]) P. Cazeneuve, Compt. rend. **130**, 1561 (1900); vergl. diese Ztschrft. **41**, 568 (1902); P. Ménière, Compt. rend. **146**, 754 (1908); vergl. diese Ztschrft. **48**, 129 (1909); W. Böttger, Ztschrft. f. Elektrochem. **22**, 69 (1916); J. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. **21**, 20 (1923); vergl. diese Ztschrft. **65**, 427 (1924/25); F. Feigl und F. Neuber, diese Ztschrft. **62**, 369 (1923); F. Feigl, Österr. Chem. Ztg. **26**, 75 (1923); Chem. Ztg. **47**, 325 (1923); F. Feigl und F. L. Lederer, Monatsh. f. Chem. **45**, 115 (1924); F. Feigl, Mikrochemie **2**, 186 (1924); diese Ztschrft. **72**, 113 (1927); A. Stock und E. Pohland, Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 791 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 95 (1926); A. Stock und W. Zimmermann, Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 546 (1928); R. Böhm, Tonind.-Ztg. **50**, 1305 (1926); H. Biltz, Qualitative Analyse anorganischer Substanzen, 11. u. 12. Aufl., S. 50 (1929); C. R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 17. Aufl., S. 253 u. 260 (1919).

[2]) O. L. Barnebey und S. R. Wilson, Journ. Americ. Chem. Soc. **35**, 156 (1913); vergl. diese Ztschrft. **53**, 1 (1914); L. Brandt, diese Ztschrft. **45**, 95 (1906); **53**, 1 (1914); Stahl u. Eisen **46**, 976 (1926).

[3]) B. Oddo, Atti de R. Accad. dei Lincei. Rendic. [5] **12**, I, 435 (1903); vergl. diese Ztschrft. **53**, 1 (1914).

[4]) A. T. Etheridge, Analyst **48**, 588 (1923); **49**, 83 (1924); Koch, Chem. Ztg. **49**, 479 (1925).

[5]) J. Stamm, Pharmacia 1926, Nr. 5, Dorpat, Sonderabdruck; E. Jägerhorn, Pharmacia 1926, Nr. 5, Dorpat, Sonderabdruck.

[6]) A. O. Snoddy, Journ. of Oil and Fat-Industry **2**, 20 (1925).

[7]) S. Skinner und S. Ruhemann, Journ. of Chem. Soc. (London) **53**, 551 (1888); Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 3372 (1887); vergl. diese Ztschrft. **72**, 119 (1927); F. Feigl, diese Ztschrft. **72**, 113 (1927).

an Diphenyl-carbazid[1]). Die übrigen Bereitungsweisen[2]), z. B. aus Diphenyl-carbonat oder Diphenylthio-carbazid kommen als Darstellungsmethoden noch weniger in Frage.

Unser Darstellungsweg schliesst sich an das älteste Verfahren an. Reihenversuche ergaben eindeutig, dass man die höchste Ausbeute erzielt, wenn man das Gemisch von Phenylhydrazin und Harnstoff nicht unnötig lange erhitzt und die Temperatur von 155° dabei genau innehält. Das Diphenyl-carbazid kann man so mit 85—90%iger Ausbeute in 3 Stunden fertigstellen.

Die Oxydation zum Diphenyl-carbazon lässt sich durch Kochen des Carbazids mit alkoholischer Kalilauge nach G. Heller[1]) durchführen. Dabei wird das Carbazid nicht etwa durch den Luftsauerstoff oxydiert; denn wir erhielten die gleichen Ausbeuten, als wir durch das Reaktionsgemisch einen Wasserstoffstrom leiteten. Ein Teil des Carbazids muss also wohl reduziert werden; wir untersuchten aber nicht näher, welche Nebenprodukte dabei auftreten.

Um Zeit zu sparen, möchten wir aber empfehlen, bei dieser Oxydation Wasserstoffsuperoxyd zuzusetzen. Dadurch lässt sie sich fast momentan mit der gleichen Ausbeute wie bei dem Hellerschen Verfahren durchführen. Je energischer und schneller man dabei verfährt, um so bessere Ausbeuten erhält man. Die Darstellung des Carbazons ist auf diese Weise in wenigen Minuten beendet, und man hat nur nötig, es umzulösen. Für etwas Geübtere erübrigt es sich überhaupt, das Carbazid vorher zu isolieren. Die Ausbeuten sind beim Übergehen der Zwischenstufe noch besser; mancher wird aber vielleicht lieber erst das krystallisierte Carbazid in Händen haben wollen. Deshalb seien beide Verfahren beschrieben.

1. Diphenyl-carbazid. $C_6H_5 . NH . NH . CO . NH . NH . C_6H_5$.

14 *g* (0,23 Mol) fein gepulverter, vorher drei Stunden im Trockenschrank bei 100° getrockneter Harnstoff werden in einem Jenaer Rundkölbchen von 250 *ccm* zu 40 *g* (0,37 Mol) frisch destilliertem Phenylhydrazin gegeben. Das mit Steigrohr versehene Kölbchen wird in ein schon vorher auf 155° angeheiztes Ölbad gebracht und $2^1/_4$ Stunde

[1]) Ann. der Chem. **263**, 274 (1891).

[2]) Emil Fischer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 1935 (1889); P. Cazeneuve und Moreau, Compt. rend. **129**, 1254 (1899); W. Parri, Giorn. Farm. Chim. **73**, 207 (1924); vergl. diese Ztschrft. **70**, 318 (1927); E. Bamberger, R. Padova und E. Ormerod, Ann. der Chem. **446**, 260 (1925).

bei dieser Ölbadtemperatur belassen. Nach etwa 10 Minuten tritt Lösung des Harnstoffs ein, dann beginnt unter Aufschäumen lebhafte Ammoniakentwicklung, die nach einer Stunde etwas nachlässt [1]). 3 Minuten nach dem Herausnehmen des Reaktionskolbens aus dem Ölbade gibt man zu dem goldgelben, heissen Öle 250 *ccm* gewöhnliches 96%iges Äthanol. Die entstandene alkoholische Lösung, aus der sich das Carbazid schon teilweise abscheidet, giesst man in ein Becherglas von 600 *ccm* und kocht ungefähr eine Viertelstunde, bis alles gelöst ist. Nach dem Filtrieren erstarrt die goldgelbe Lösung bei schneller Abkühlung in einem Eis-Kochsalz-Kältegemische zu einem Brei von weissen Krystallen des Diphenylcarbazids. Nach einer halben Stunde wird abgesaugt, der Krystallbrei auf der Nutsche zweimal mit gew. Äther aufgeschlämmt, jedesmal wieder scharf abgesaugt und dann an der Luft getrocknet. Das Diphenylcarbazid ist genügend rein. Schmp.: 170°. Ausbeute: 33 *g*. Durch Einengen der Mutterlauge bei Unterdruck lassen sich noch 7 *g* erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt also 40 *g* = 89% d. Th. auf Phenylhydrazin berechnet.

2. Diphenyl-carbazon. $C_6H_5 . NH . NH . CO . N : N . C_6H_5$.

24 *g* (0,1 Mol) Diphenyl-carbazid werden in einem Jenaer Becherglase von 1000 *ccm* Inhalt in 200 *ccm* gew. 96%igem Äthanol durch $^1/_4$ stündiges Kochen auf dem Drahtnetz gelöst. Die Alkoholmenge ist ausreichend, aber das Carbazid geht schwer in Lösung. Zu der heissen Lösung gibt man schnell, auf einmal, unter kräftigem Umrühren 20 *g* gew. feingepulvertes Kaliumhydroxyd. Das Überkochen der sich blutrot färbenden Lösung wird durch ständiges Umrühren vermieden. Sofort nach Zugabe des Kaliumhydroxyds werden noch unter kräftigem weiteren Rühren zu der heissen Lösung 20 *ccm* 3%iges Wasserstoffsuperoxyd gegeben. Es tritt abermals starkes Aufschäumen ein, und allmählich scheidet sich das Kaliumsalz des Carbazons ab. Man lässt das Gemisch 5 Minuten stehen, dann fügt man unter kräftigem Rühren ungefähr 250 *ccm* 2 n-Schwefelsäure hinzu, so dass die Reaktion des entstehenden, dicken, orangefarbenen Breies deutlich lackmussauer ist. Die Farbe schlägt im Verlaufe der Neutralisation von rubinrot nach hellorange

[1]) Der angegebene Harnstoffüberschuss ist wichtig, ebenso das Destillieren des Phenylhydrazins. Die vorgeschriebene Temperatur hat sich auf Grund von Reihenversuchen als günstigste erwiesen. Bei zu langem Erhitzen tritt Verschmierung ein.

um. Der Brei wird in einen Filtrierstutzen von 3 *l* gegeben und zur Lösung des Kaliumsulfates mit 1500 *ccm* Wasser verdünnt. Nach völligem Erkalten werden die orangefarbenen Flocken des Carbazons abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und in der Wärme getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt: 15—17 *g*. Zers.-Pkt.: 150°.

Das trockene Rohprodukt wird aus 70—75 *ccm* Äthanol umkrystallisiert. Der anfänglich dicke Brei löst sich in dieser Äthanolmenge zu einer klaren, dunkelroten Lösung. Beim Abkühlen krystallisiert das Carbazon in orangefarbenen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Zers.-Pkt.: 156 – 158° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Ausbeute an Reinprodukt 12 *g* = 50% d. Th. Aus der Mutterlauge können noch 2 *g* eines minder reinen Produktes erhalten werden, das den Zers. Pkt. 152—154° zeigt. Will man das noch feuchte Rohprodukt umkrystallisieren, so braucht man etwas mehr Äthanol. Nur bei schneller Durchführung der Oxydation und Neutralisation erhält man gute Ausbeuten.

3. Direkte Darstellung von Diphenyl-carbazon.

Wie unter 1 beschrieben, setzt man Phenylhydrazin mit Harnstoff um und löst das erhaltene Reaktionsprodukt durch Aufkochen in 320 *ccm* gew. 96%igem Äthanol. Man gibt die heisse Lösung in einen vorher angewärmten Filtrierstutzen von 3 *l* und fügt unter kräftigem Rühren möglichst schnell und auf einmal 35 *g* gew. feingepulvertes Kaliumhydroxyd und sofort unter weiterem starken Rühren 30 *ccm* 3%ige Wasserstoffsuperoxyd-Lösung hinzu. Das Aufarbeiten des Carbazons erfolgt, wie unter 2 angegeben. Ausbeute an Rohprodukt: 35—40 *g*. Zers.-Pkt. 148°. Nach Umkrystallisieren aus 150—175 *ccm* Äthanol werden 28—32 *g* Reinprodukt erhalten. Zers.-Pkt.: 156°.

Für die Durchführung einiger Vorversuche sagen wir Herrn cand. chem. K. Martius, für das mehrmalige Nacharbeiten unserer Vorschriften Herrn stud. chem. J. Ziegler besten Dank.

Über eine spezifische Farbreaktion auf Isobutylalkohol.

Von

Dr. Ing. **Artur Kutzlnigg.**

Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel, Wien.

[Eingegangen am 6. März 1929.]

Gelegentlich der Beschäftigung mit kolloiden Blutlaugensalzsystemen war es dem Verfasser aufgefallen, dass Ferrocyankalium mit Isobutylalkohol unter zunächst nicht näher definierten Umständen Orangefärbungen gibt. Es ergab sich später, dass man mit dieser Reaktion ein Mittel in der Hand hat, Isobutylalkohol neben zahlreichen anderen organischen Flüssigkeiten nachzuweisen.

Es war anfänglich störend, dass mitunter beim Schütteln der Ferrocyankaliumlösung mit dem Alkohol die Orangefärbung ausblieb. Es konnte das aber darauf zurückgeführt werden, dass nur bei günstiger Belichtung die Reaktion vor sich gehen kann; dabei ist es schon von Belang, ob es sich um direktes oder zerstreutes Sonnenlicht handelt.

Sodann zeigte sich, dass beim Erhitzen der Lösung in allen Fällen eine charakteristische Färbung auftritt, und dass diese Reaktion recht empfindlich ist.

Wird das Gemisch mit dem ultravioletten Licht einer Analysenquarzlampe bestrahlt, so ist binnen kurzem eine lebhafte Färbung zu beobachten; die kurzwelligen Strahlen des filtrierten Lichtes wirken langsamer ein. Bemerkenswert ist, dass gesättigte Natriumferrocyanidlösung rascher reagiert als die entsprechende Kaliumsalzlösung und ferner, dass die Färbung im Dunkeln sich hält, im zerstreuten Tageslicht aber allmählich zurückgeht.

In der Erwägung, dass es sich hier um einen Pentacyankomplex handeln könnte, wurde auch das Verhalten von Nitroprussidnatrium, von Prusso-aquo-natrium $[Na_3Fe(CN)_5H_2O]$ und von Prusso-amminnatrium untersucht. Während das Nitroprussidnatrium nicht reagierte, färbten sich die beiden letzteren Verbindungen, in welchen die H_2O-, bezw. NH_3-Gruppe leicht gegen andere Gruppen austauschbar sind, beim Schütteln mit Isobutylalkohol sogleich orangerot.

Nach O. Baudisch[1]) beruht die bei der Belichtung von frisch bereiteten farblosen Blutlaugensalzlösungen auftretende Gelbfärbung,

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **54**, 413 (1921); siehe auch O. Baudisch und L. W. Bass, ebenda **55**, 2698 (1922).

sowie die Fähigkeit dieser Lösungen, Anilinwasser zu oxydieren, auf dem unter der Einwirkung des Lichtes erfolgenden Ersatz einer Cyangruppe durch eine O_2-Gruppe.

Vorher kräftig belichtete Ferrocyanidlösungen geben nun aber auch mit dem Alkohol sofort die Färbung, im Gegensatz zu frisch hergestellten Lösungen. — Bei Gegenwart von Cyankalium-Überschuss tritt die Färbung weder bei Bestrahlung noch bei Verwendung von Prusso-amminnatrium auf.

Es scheint also, dass in der Tat in diesem Falle die O_2-Gruppe, in den anderen Fällen die H_2O-, bezw. NH_3-Gruppe gegen Isobutylalkohol ausgetauscht wird. Es könnte dabei der Hydroxylsauerstoff seine Nebenvalenz betätigen. — Die nähere Untersuchung möchte sich der Verfasser vorbehalten.

Ausführung: [1]) Eine bis zur Farblosigkeit verdünnte (etwa 1 %ige) Blutlaugensalzlösung wird mit der Flüssigkeit in einer Proberöhre oder in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt. War Isobutylalkohol zugegen, so ist die wässrige Schicht nach erfolgter Klärung des kritischen Flüssigkeitsgemisches hellbraun, in dickerer Schicht orange gefärbt. — Die Probe soll neutral reagieren, längeres Kochen muss vermieden werden. — Was die Empfindlichkeit betrifft, so werden 2 *ccm* der Lösung durch etwa 5 Tropfen gebräunt.

In Bezug auf Blutlaugensalz gestattet die Reaktion übrigens weitaus geringere Mengen nachzuweisen, was unter Umständen ebenfalls nützlich sein könnte.

Normaler Butylalkohol (Merck) gibt die Reaktion nicht[2]). Auch reiner Amylalkohol (Merck) färbt sich nicht, so dass ein etwaiger Gehalt an Isobutylalkohol darin nachzuweisen ist. Methylalkohol, Äthyl-, Propylalkohol, Aceton und Acetaldehyd fällen, bezw. trüben wässrige Ferrocyanidlösungen. Weder Färbung noch Fällung geben:

Äther, Methyläthylketon, Äthylenglykoll, Glycerin, Methyl-, Äthyl-, Isobutylacetat[3]), Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Epichlorhydrin, Benzin, Benzol und Homologe, Phenol, Chinolin, Tetralin,

[1]) Zu den Versuchen wurde Merck'scher Isobutylalkohol vom Sp. etwa 106° verwendet. Auch der sorgfältig rektifizierte Alkohol gab die Reaktion.

[2]) Im Dunkelfeld der Analysenquarzlampe fällt die gegenüber dem Isobutylalkohol bei weitem stärkere, bläulichweise Fluorescenz des normalen Alkohols auf.

[3]) Eine beobachtete Trübung der Lösung war auf Spuren von Schwefelsäure im verwendeten Ester zurückzuführen.

Hexalin, Dekalin, Methylhexalin, Hexanon, Methylhexanon, Sipalin (MOM, MOI, AOM)[1]).

Amylacetat, färbt sich beim Erhitzen nicht, bei Bestrahlung mit Quarzlicht aber goldgelb, ebenso beim Schütteln mit Lösungen von Prusso-aquo- oder -ammin-natrium, welche bis zur Farblosigkeit verdünnt waren. Die Farbe ist aber von der durch Isobutylalkohol unter denselben Bedingungen hervorgerufenen Orangefärbung leicht zu unterscheiden.

Eine Gelbfärbung beim Erhitzen trat auch bei Terpentinöl auf. Es dürfte sich hier aber um eine Oxydation des Ferrocyankaliums zu Ferricyankalium handeln, da sich nämlich auch Aquoprussonatrium nach Zusatz von Terpentinöl allmählich violett färbt, was sich als Oxydation zu Aquoprussisalz deuten lässt, während Prussoamminnatrium kaum verändert wird.

Der Vollständigkeit halber sei noch angeführt, dass Baudisch[2]) eine Violettfärbung des Ferrocyankaliums durch Nitrosobenzol, und eine Grünfärbung durch Nitrosodimethylanilin beobachtete und diese Färbungen durch eine stattgehabte Austauschreaktion erklärt.

Wie bereits angedeutet, lässt sich die Reaktion auf Isobutylalkohol am bequemsten mit Aquo- oder Ammino-Prussonatrium ausführen (richtiger: Trinatriumpentacyanoaquoferroat, bezw. -ammin-ferroat). Letzteres Salz ist aus Nitroprussidnatrium leicht erhältlich[3]), indem man dieses mit dem doppelten Gewicht Ammoniak übergiesst, und bei 0^0 48 Stunden stehen lässt; gelbe Krystalle. Die Lösung zersetzt sich im Lichte unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und muss daher stets frisch bereitet werden.

Um die praktische Verwendbarkeit der Reaktion zu erproben, wurden verschiedene Fuselöle und Spritsorten untersucht. Die Probe bewährte sich in allen Fällen. Eigenfärbung des Fuselöles stört nicht, da die Färbung in der wässrigen Schicht auftritt. Ein Fuselöl, das beim Schütteln mit der Ammino-prussolösung unverändert blieb, enthielt, wie die fraktionierte Destillation erwies, keinen Isobutylalkohol.

---

[1]) Lösungsmittel der deutschen Hydrierwerke (Methylcyclohexylester der β-Methyladipinsäure, Methylcyclohexylester der Adipinsäure und Isopropylester der Methyladipinsäure), siehe auch W. Schrauth, Chem. Ztg. **53**, 41 (1929).

[2]) a. a. O.

[3]) K. A. Hofmann, Ann. der. Chem. **312**, 1 (1900).

Während ein Rohspiritus (Kartoffelware, 88 %ig) sich färbte, gab ein anderer Rohspiritus (Rübensprit, 92 %ig) die Färbung nicht, es lassen sich also in Bezug auf die Herkunft Schlüsse ziehen.

Auch bei der Prüfung von rektifiziertem Spiritus wird diese Reaktion vermutlich gute Dienste leisten.

Neue Wege in der analytischen Chemie. Schnellbestimmung verschiedener Elemente nach ihrem Ausfällen nach den Vorschriften klassischer Methoden.

I. Mitteilung.

Von

J. Dick.

Aus dem Laboratorium für analytische und anorganische Chemie der Universität zu Cluj, Rumänien.
Vorsteher: Professor Dr. G. Spacu.

[Eingegangen am 7. März 1929.]

Als unbestrittener Vorteil einer analytischen Bestimmungsmethode muss, neben der Genauigkeit, hauptsächlich ihre im kürzesten Zeitraum mögliche Ausführung betrachtet werden.

Abgesehen von den volumetrischen Bestimmungsmethoden, die wieder in der Genauigkeit den gewichtsanalytischen nachstehen, waren unter letzteren bis heute diejenigen am schnellsten ausführbar, bei welchen einerseits die Möglichkeit einer Verminderung der Operationen vorlag, anderseits das Überführen des Niederschlages in die Wägungsform durch mehr oder weniger andauerndes Erhitzen, bezw. Trocknen im Trockenschrank zu ersetzen war, indem der Niederschlag als solcher zur Wägung gebracht und das zeitraubende Erhitzen erspart wurde.

Mit G. Spacu habe ich in einigen in dieser Zeitschrift veröffentlichten Methoden[1]) mit Erfolg das Trocknen im Trockenschrank durch ein Trocknen im luftleeren Raum ersetzt, indem der Niederschlag mit Alkohol und nachher mit Äther ausgewaschen wurde. Diesen Methoden lagen solche Komplexverbindungen zu Grunde, deren Natur die Anwendung des oben erwähnten Verfahrens erlaubte.

[1]) Diese Ztschrft. **71**, 97, 185, 442 (1927); **72**, 289 (1928); **73**, 279, 356 (1928); **74**, 188 (1928).

Um dieses Verfahren noch erfolgreicher zu gestalten, benutzten wir die bereits bekannten Berliner Porzellanfiltertiegel nach A. König[1]), die zur schnellen Ausführung der Bestimmungen bedeutend beitragen, einerseits leichter zugänglich sind als der Gooch-Neubauer-Platintiegel, anderseits viel einfacher und bequemer zu handhaben sind als der Gooch-Tiegel mit Asbest oder der Glasfiltertiegel.

Es war nun natürlich, dass zu derartigen Bestimmungen nicht nur Komplexverbindungen benutzt werden können, sondern auch alle einfachen Verbindungen, die in Alkohol und Äther unlöslich und im luftleeren Raum unveränderlich sind. Nach unseren Versuchen ist die Zahl dieser Verbindungen sehr gross; darunter sind auch viele solche, die heute zur klassischen Bestimmung vieler Elemente dienen.

In der Tat lässt sich eine ganze Reihe bekannter Bestimmungsmethoden durch die Anwendung dieses Verfahrens so bedeutend abkürzen, dass sie nach der Fällung im Durchschnitt in einer halben Stunde bequem ausgeführt werden kann.

Der Vorteil des Verfahrens ist also im allgemeinen betrachtet hauptsächlich in der raschen Ausführungsmöglichkeit der entsprechenden Methode zu suchen.

Was die Genauigkeit der Ergebnisse betrifft, so steht sie der, nach der klassischen Arbeitsweise erhaltenen keineswegs nach, ja übertrifft sie sogar im Durchschnitt, infolge der Verminderung der Operationen, welche die unvermeidlichen Arbeitsfehler einer Methode verursachen.

Wir geben in dieser Mitteilung einstweilen die Bedingungen zur Schnellbestimmung des Nickels als Nickeldimethylglyoxim, des Quecksilbers als Quecksilbersulfid, des Silbers als Silberchlorid, des Bleis als Bleisulfat, des Bariums als Bariumsulfat, des Calciums als Calciumoxalat, des Chlors, Broms, Jods und der Rhodanwasserstoffsäure als Silberverbindungen, der Schwefelsäure als Bariumsulfat und der Oxalsäure als Calciumoxalat.

Wir bemerken, dass dieses Verfahren bereits seit anderthalb Jahren im hiesigen Laboratorium mit bestem Erfolg benutzt wird.

Beim Ausführen einer Bestimmung verfährt man im allgemeinen folgendermaßen:

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **70**, 172 (1927).

Man fällt die Lösung des entsprechenden Metalls, oder der betreffenden Säure nach den Bedingungen der klassischen Methode, filtriert mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe durch einen vorbereiteten Porzellanfiltertiegel, bringt den Niederschlag völlig in den Tiegel, wäscht zunächst öfters mit gewöhnlichem Alkohol (95%ig), dann mehrmals mit Äther aus, saugt gut ab, trocknet im Vakuum bei Zimmertemperatur und wägt.

Das Trocknen im luftleeren Raum nimmt gewöhnlich nicht mehr als 5—10 Minuten in Anspruch; im Falle der Niederschlag grobkrystallinisch ist, genügt sogar ein 2—3 Minuten langes Absaugen an der Wasserstrahlpumpe, um den Äther völlig zu verflüchtigen und die Probe zur Wägung zu bringen.

Die Aussenwände des Tiegels werden vor dem Wägen mit einem faserfreien Tuch abgewischt.

Die Porzellanfiltertiegel bereitet man durch Auswaschen mit Alkohol, Äther, Trocknen während einiger Minuten im Vakuum und Wägen vor. Ebensogut kann auch ein Gooch-Neubauer-Platintiegel und im Notfall auch ein Gooch-Tiegel mit Asbest benutzt werden, die in gleicher Weise behandelt werden.

Zu beachten ist, dass die Waschflüssigkeit, mit welcher der Niederschlag in den Tiegel gebracht wird, keine, oder nur ganz geringe in Alkohol unlösliche Mengen, oder nur in gewöhnlichem Alkohol leicht lösliche, feste Bestandteile enthalten darf.

In allen Fällen wäscht man mit dem Alkohol und Äther den Tiegelwänden entlang, um jede Spur von Wasser zu entfernen.

Das ganze Verfahren nimmt kaum eine halbe Stunde in Anspruch.

I. Bestimmung des Nickels als Nickeldimethylglyoxim.

Die Fällung des Nickels nach dieser ausgezeichneten, von L. Tschugajeff, bezw. O. Brunck[1]) stammenden Methode wird wie üblich ausgeführt. Den Niederschlag bringt man mit heissem Wasser völlig in den Filtertiegel, wäscht mit heissem Wasser gut aus, lässt abkühlen, oder wäscht noch besser 1—2 mal mit kaltem Wasser, nachher 5—6 mal mit gewöhnlichem Alkohol (95%ig) und schliesslich mit Äther gut aus. Jetzt saugt man ab, trocknet 2—3 Minuten durch Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe, oder der Sicherheit halber einige Minuten hindurch im luftleeren Raum, und wägt.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **47**, 163 (1908).

Beleganalysen:

Nr.	Angewandt $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ g	Gewogen $NiC_8H_{14}N_4O_4$ g	Gefunden Ni %	Berechnet Ni %
1	0,1436	0,1474	20,85	20,89
2	0,3301	0,3391	20,87	—
3	0,2668	0,2740	20,87	—
4	0,2887	0,2961	20,84	—
5	0,1338	0,1374	20,86	—

Die Ergebnisse lassen auf eine Genauigkeit der Methode schliessen, die nichts zu wünschen übrig lässt. Eine Nickelbestimmung kann in dieser Weise nach dem Ausfällen in höchstens einer halben Stunde bequem ausgeführt werden.

II. Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilbersulfid.

Das Ausfällen des Quecksilbers wird wie üblich entweder mit Schwefelwasserstoff oder mit Ammonsulfid vorgenommen, je nach der vorliegenden Quecksilbersalzlösung. Nach dem Absetzen des Niederschlages filtriert man durch den Porzellanfiltertiegel, wäscht mit heissem, dann 1—2 mal mit kaltem Wasser, nachher 5—6 mal mit gewöhnlichem Alkohol und schliesslich mit Äther aus, saugt gut ab, lässt 5—10 Minuten an der Wassserstrahlpumpe, oder ebensolang im Vakuum stehen und wägt.

Die Ergebnisse stehen den durch Trocknen des Niederschlages bei 105°—110° C erhaltenen Werten keineswegs nach. Die Bestimmung ist ebenfalls in einer halben Stunde ausführbar.

Beleganalysen:

Nr.	Angewandt $HgCl_2$ g	Gewogen HgS g	Gefunden Hg %	Berechnet Hg %
1	0,4134	0,3548	73,98	73,88
2	0,2033	0,1744	73,95	—
3	0,1661	0,1423	73,85	—
4	0,1680	0,1441	73,94	—
5	0,1864	0,1597	73,86	—

III. Bestimmung des Silbers als Silberchlorid.

Die Fällung des Silbers geschieht genau nach der klassischen Methode, der Niederschlag wird nachher durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert und mit salpetersäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen. Nun wäscht man mit gewöhnlichem Alkohol (95%ig), dann mit Äther, trocknet etwa 10 Minuten hindurch im luftleeren Raum und wägt.

Bevor der Niederschlag auf den Tiegel gebracht wird, muss gut umgerührt werden. Sollte er sich in dem Tiegel während des Waschens dennoch zusammenballen, wird er durch Umrühren mittels eines dünnen Glasstabes zerkleinert, um das Waschen zu erleichtern; der Glasstab wird durch Abspritzen mit Alkohol vom Niederschlag befreit.

Beleganalysen:

Wir bereiteten uns eine etwa 0,1 n-Lösung von Silbernitrat und bestimmten den Gehalt derselben ganz genau in der üblichen Weise durch Trocknen des Silberchlorids im Trockenschrank, Veraschen des Filters usw. Die dabei erhaltenen Ergebnisse waren:

Nr.	Angewandt *ccm* der Silbernitratlösung	Gewogen AgCl *g*	Gefunden $AgNO_3$ in 1 *ccm* *g*
1	10	0,1124	0,01332
2	12	0,1342	0,01325
3	12	0,1346	0,01329
4	10	0,1124	0,01332

1 *ccm* der Lösung enthält also im Mittelwert 0,01329 g $AgNO_3$.

Bestimmungen durch Auswaschen mit Alkohol und Äther und Trocknen im luftleeren Raum ergaben:

Nr.	Angewandt *ccm* der Silbernitratlösung	Gewogen AgCl *g*	Gefunden $AgNO_3$ in 1 *ccm* *g*	Berechnet $AgNO_3$ in 1 *ccm* *g*
1	10	0,1124	0,01332	0,01329
2	10	0,1120	0,01327	—
3	12	0,1334	0,01319	—
4	8	0,0896	0,01327	—
5	8	0,0898	0,01330	—

Nach diesen Bestimmungen enthält also 1 *ccm* der Lösung im Mittelwert 0,01327 *g* $AgNO_3$.

IV. Bestimmung des Bleis als Bleisulfat.

Man filtriert das in üblicher Weise gefällte Bleisulfat nach dem Verdampfen, Versetzen mit Alkohol und gehörigem Stehenlassen, durch den Porzellanfiltertiegel, wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit gewöhnlichem Alkohol (95 %ig) bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion und schliesslich mit Äther gut aus, lässt den Äther einige Minuten hindurch an der Wasserstrahlpumpe, oder im Vakuum sich verflüchtigen und wägt. Die Ergebnisse sind genau und übereinstimmend.

Organische Substanz, die beim Erhitzen bis zum Entweichen der Schwefelsäuredämpfe etwa verkohlt, darf natürlich nicht vorhanden sein.

Beleganalysen:

Nr.	Angewandt $Pb(NO_3)_2$ g	Gewogen $PbSO_4$ g	Gefunden Pb %	Berechnet Pb %
1	0,3226	0,2948	62,43	62,55
2	0,2760	0,2527	62,55	—
3	0,3224	0,2958	62,68	—
4	0,1792	0,1643	62,64	—
5	0,2229	0,2038	62,46	—
6	0,3750	0,3440	62,67	—

V. Bestimmung des Bariums als Bariumsulfat.

Man filtriert nach dem Ausfällen und Absetzen des Niederschlages durch den Porzellanfiltertiegel, wäscht durch Dekantation mit schwefelsäurehaltigem, dann mit reinem, heissen Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, nachher mit gewöhnlichem Alkohol (95 %ig) und schliesslich mit Äther aus. Der an der Wasserstrahlpumpe oder im Vakuum einige Minuten hindurch getrocknete Niederschlag kann nun gewogen werden.

Beleganalysen:

Nr.	Angewandt $BaCl_2 . 2\,H_2O$ g	Gewogen $BaSO_4$ g	Gefunden Ba %	Berechnet Ba %
1	0,4889	0,4659	56,07	56,22
2	0,2301	0,2200	56,26	—
3	0,2502	0,2394	56,30	—
4	0,3212	0,3068	56,21	—
5	0,2812	0,2682	56,12	—
6	0,3972	0,3791	56,16	—

Die Ergebnisse sind genauer als die durch Verbrennen des nassen Niederschlages im Platintiegel erhaltenen. Eine Reduktion zu Sulfid ist bei diesem Verfahren selbstredend ausgeschlossen.

VI. Bestimmung des Calciums als Calciumoxalat.

Die Fällung des Calciums wird in Anwesenheit von Chlorammonium in der Hitze wie üblich vorgenommen. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, lässt man ihn noch einige Stunden stehen; erst jetzt filtriert man durch einen Porzellanfiltertiegel. Man dekantiert nun 2—3 mal mit (etwa 60—70° C) warmem, ammonoxalathaltigen Wasser, das 1 *g* Ammonoxalat auf 1 Liter enthält, und wäscht mit demselben bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus. Jetzt wird 5—6 mal mit reinem, (etwa 50°C) warmen Wasser, nachher 1—2 mal mit kaltem Wasser, dann gründlich mit gewöhnlichem Alkohol (95%ig) und schliesslich mit Äther gut nachgewaschen. Der Niederschlag lässt sich sehr leicht filtrieren und waschen. Nach gutem Absaugen und Abwischen der Aussenwände des Tiegels mit einem faserfreien Tuch oder nach dem Trocknen während einiger Minuten im luftleeren Raum wird gewogen.

Der Niederschlag hat folgende Zusammensetzung:

$$Ca\begin{matrix}COOC\\ |\\ COOC\end{matrix} . H_2O$$

und wird als solcher gewogen. S. Goy[1]) zeigte bereits, dass der in der Hitze erhaltene Niederschlag immer obige Zusammensetzung hat. Nach der von ihm angegebenen Methode wird der Niederschlag $Ca(OOC)_2 . H_2O$ in einen Gooch-Tiegel gebracht, 4—5 Stunden bei 105°C getrocknet und gewogen.

Durch das Auswaschen mit Alkohol und Äther ist der Niederschlag nach einigen Minuten wägbar, was die Methode vielfach vereinfacht und verkürzt.

Wir stellten nach den Angaben von E. Murmann[2]) auch Versuche an, den Niederschlag sofort zu filtrieren, indem wir die Fällung des Calciums in schwachsaurer Lösung in der Hitze vornahmen, mit Ammonacetat und schliesslich mit Alkohol versetzten Die Ergebnisse sind im letzteren Falle ebensogut, wie bei obigem Verfahren. Es ist uns in

[1]) Chem. Ztg. **37**, 1337 (1913). Siehe auch L. W. Winkler, Ztschrft. f. angew. Chem. **31**, I, 80, 83 (1918); vergl. diese Ztschrft. **61**, 86 (1922).

[2]) Österr. Chem. Ztg. [2] **12**, 305 (1909); durch Chem. Zentrbl. **81**, I, 477 (1910).

dieser Weise gelungen, eine Calciumbestimmung nach dem Ausfällen in der möglichst kürzesten Zeit, in etwa einer halben Stunde auszuführen.

Die von O. Brunck [1]) erwähnten Fehlerquellen fallen nach unserem Verfahren selbstredend weg.

Beleganalysen:

Nr.	Angewandt $CaCO_3$ g	Gewogen $CaC_2O_4 . H_2O$ g	Gefunden Ca %	Berechnet Ca %
1	0,2018	0,2949	40,08	40,04
2	0,2214	0,3233	40,06	—
3	0,2089	0,3056	40,13	—
4	0,2536	0,3701	40,03	—
Proben, die nach Murmann gefällt und sofort filtriert wurden:				
5	0,2056	0,3008	40,13	—
6	0,1965	0,2870	40,06	—

VII. Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure als Silberchlorid.

Man filtriert den in bekannter Weise gefällten Niederschlag von Silberchlorid durch den Filtertiegel und verfährt beim Auswaschen und Trocknen desselben genau so, wie unter III. zur Bestimmung des Silbers angegeben wurde. Die Ergebnisse sind genau und zufriedenstellend.

Beleganalysen:

Nr.	Angewandt NaCl g	Gewogen AgCl g	Gefunden Cl %	Berechnet Cl %
1	0,2018	0,4952	60,71	60,66
2	0,2978	0,7306	60,69	—
3	0,1652	0,4058	60,77	—
4	0,1688	0,4127	60,48	—
5	0,2896	0,7097	60,62	—

VIII. Bestimmung der Bromwasserstoffsäure als Silberbromid.

Man fällt das Brom nach der bekannten Methode, filtriert, wäscht und trocknet, wie unter VII. beziehungsweise III. zur Bestimmung des Chlors, respektive Silbers angegeben ist. Die Ergebnisse sind ebensogenau wie beim Chlor.

[1]) Diese Ztschrft. **45**, 77 (1906).

Nr.	Angewandt KBr g	Gewogen AgBr g	Gefunden Br %	Berechnet Br %
1	0,3164	0,5002	67,28	67,15
2	0,3102	0,4895	67,15	—
3	0,3647	0,5760	67,21	—
4	0,1601	0,2523	67,06	—
5	0,2620	0,4129	67,07	—

IX. Bestimmung der Jodwasserstoffsäure als Silberjodid.

Das gefällte Silberjodid wird genau so behandelt, wie das Silberchlorid und -bromid (siehe III., VII., VIII.).

Beleganalysen:

Nr.	Angewandt KJ g	Gewogen AgJ g	Gefunden J %	Berechnet J %
1	0,1746	0,2472	76,54	76,45
2	0,0698	0,0989	76,59	—
3	0,2668	0,3780	76,58	—
4	0,2288	0,3233	76,38	—
5	0,3510	0,4968	76,51	—

Die Ergebnisse sind genauer als die bei dem klassischen Verfahren erhaltenen.

X. Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure als Silberrhodanid.

Das in der Kälte gefällte Silberrhodanid wird ebenso behandelt, wie das Silberchlorid, -bromid und -jodid (siehe III., VII., VIII., IX.).

Beleganalysen:

Nr.	Angewandt KSCN g	Gewogen AgSCN g	Gefunden SCN %	Berechnet SCN %
1	0,2649	0,4519	59,70	59,77
2	0,2212	0,3770	59,64	—
3	0,2829	0,4839	59,86	—
4	0,4113	0,7020	59,73	—
5	0,2211	0,3784	59,89	—

Die Ergebnisse sind mindestens so genau wie die durch Trocknen bei 130° — 150° C erhaltenen Werte.

Wird die Rhodanwasserstoffsäure als Bariumsulfat bestimmt, so verfährt man nach der Oxydation und Fällung genau, wie es weiter unten bei der Bestimmung der Schwefelsäure angegeben ist (XI.).

XI. Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat.

Man fällt die Lösung der Sulfate oder der freien Schwefelsäure wie üblich, indem man alle Fehlerquellen dieser so heiklen Fällung womöglich vermeidet. Nach dem Absetzen des Niederschlages filtriert man durch einen Porzellanfiltertiegel, wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann 1—2 mal mit kaltem, reinen Wasser, sodann 5—6 mal mit gewöhnlichem Alkohol (95%ig) und schliesslich ebensooft mit Äther aus. Jetzt trocknet man durch gutes Absaugen an der Wasserstrahlpumpe, oder einige Minuten hindurch im Vakuum und wägt.

Die Ergebnisse sind die besten und eine Bestimmung ist in etwa einer halben Stunde ausführbar.

Beleganalysen:

Nr.	Angewandt $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ g	Gewogen $BaSO_4$ g	Gefunden SO_4 %	Berechnet SO_4 %
1	0,1871	0,1557	34,24	34,21
2	0,2729	0,2277	34,33	—
3	0,2101	0,1750	34,27	—
4	0,1210	0,1013	34,45	—
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$			
5	0,3459	0,3240	38,54	38,47
6	0,2272	0,2134	38,64	—

XII. Bestimmung der Oxalsäure als Calciumoxalat.

Das in schwach essigsaurer Lösung gefällte Calciumoxalat wird nach gehörigem Stehenlassen durch einen Filtertiegel gegossen, mit etwa 50—60° C warmem, (nicht heissem) Wasser dekantiert und mit ebensolchem bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. (Die Fällung wird natürlich in der Hitze in Anwesenheit von Ammonium-

chlorid vorgenommen.) Jetzt wäscht man zunächst 1—2 mal mit kaltem Wasser, dann mit gewöhnlichem Alkohol (95%ig) und nachher mit Äther gehörig aus, trocknet den Niederschlag an der Wasserstrahlpumpe oder im luftleeren Raum und wägt.

Der Niederschlag ist $CaC_2O_4 . H_2O$ (siehe Bestimmung des Calciums unter VI.); aus dieser Zusammensetzung wird die Oxalsäure nach der Formel:

$$C_2O_4\,\% = \frac{a \times F \times 100}{e}$$

berechnet; F = 0,6024, der Log. ist 77989.

Beleganalysen: Proben, die nach 6—8 stündigem Stehen filtriert wurden.

Nr.	Angewandt $Na_2C_2O_4$ (Sörensen) g	Gewogen $CaC_2O_4 . H_2O$ g	Gefunden C_2O_4 %	Berechnet C_2O_4 %
1	0,2871	0,3133	65,74	65,67
2	0,2077	0,2268	65,78	—
3	0,2379	0,2595	65,71	—
4	0,2612	0,2843	65,57	—

Wir versuchten auch in diesem Falle, das gefällte Calciumoxalat nach kurzem Stehen zu filtrieren. Zu diesem Zwecke fällten wir die Oxalsäure aus schwach essigsaurer Lösung in Anwesenheit von Ammoniumchlorid in der Hitze mit einer heissen Calciumchloridlösung, genau wie oben, liessen etwas erkalten, fügten $^1/_3$ des Gesamtvolumens an gewöhnlichem (95%igem) Alkohol hinzu und filtrierten nach etwa einer halben Stunde. Im übrigen wuschen und trockneten wir den Niederschlag genau so, wie oben angegeben wurde.

Die Ergebnisse stehen denen nach mehrstündigem Stehen erhaltenen nicht im geringsten nach, so dass unter diesen Bedingungen eine Oxalsäurebestimmung in einer Stunde bequem ausgeführt werden kann.

Beleganalysen: Proben die nach 20—30 Minuten nach dem Ausfällen filtriert wurden.

Nr.	Angewandt $Na_2C_2O_4$ (Sörensen) g	Gewogen $CaC_2O_4 . H_2O$ g	Gefunden C_2O_4 %	Berechnet C_2O_4 %
1	0,2701	0,2947	65,73	65,67
2	0,1722	0,1877	65,66	—
3	0,1856	0,2021	65,60	—
4	0,1480	0,1611	65,57	—
5	0,1226	0,1337	65,69	—

In einer weiteren Mitteilung werden wir eine zweite Reihe von Methoden beschreiben, die nach obigem Verfahren abgeändert und in kürzester Zeit ausgeführt werden können.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur. Pietro Falciola. Trattato di Chimica analitica qualitativa[1]). In der Sammlung nationaler italienischer Lehrbücher hat Falciola die Bearbeitung der qualitativen Analyse übernommen. Der vorliegende erste Band umfasst neben einer Einleitung, die nach Inhalt und Umfang etwa den Angaben in der letzten (17.) Auflage der Anleitung der qualitativen chemischen Analyse von R. Fresenius entspricht, die Besprechung der Reaktionen der Kationen. Die Gruppenanordnung ist etwas anders, wie in den meisten deutschen Lehrbüchern. Die vorausgeschickten Übersichten und die beigefügten Tabellen bilden eine sehr geschickte Unterstützung des Textes. Die einzelnen Reaktionen sind unter Berücksichtigung auch der Literatur klar und hinreichend eingehend besprochen.

Maßanalytische Verfahren und deren Anwendung in Zellstoffabriken von Erik Oeman[2]). Es handelt sich nicht um eine allgemeine Darstellung der Maßanalyse, wie man aus dem Titel entnehmen könnte, sondern um eine von W. Schmidt besorgte Übersetzung verschiedener Aufsätze Oemans über maßanalytische Untersuchungsmethoden in der Zellstoffindustrie.

Die visuelle Leitfähigkeitstitration und ihre praktischen Anwendungen von G. Jander und O. Pfundt[3]). Die

[1]) Soc. An. Istituto Editoriale Scientifico, Mailand 1929. — [2]) Verlag von „Zellstoff und Papier" Carl Hofmann G. m. b. H., Berlin 1928. Preis gebunden RM 5.—. — [3]) Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1929. (Sammlung „Die chemische Analyse" 26. Bd.) Preis gebunden RM 8,60.

Verwendung von Leitfähigkeitsmethoden neben den potentiometrischen Methoden in der Maßanalyse war bisher vielfach auch dadurch beschränkt, dass die Benutzung des Telephons als Indikator mancherlei Schwierigkeiten mit sich brachte. Die Verfasser haben nun mit Erfolg versucht, an Stelle des Telephons ein Millivoltmeter oder Spiegelgalvanometer zu setzen, indem sie den in der Brücke auftretenden Wechselstrom durch ein Thermokreuz in Gleichstrom verwandelten. Neben einer Beschreibung der apparativen Anordnung enthält das vorliegende Buch eine Reihe von Beispielen, aus denen einwandfrei hervorgeht, dass die visuelle Leitfähigkeitstitration verhältnismäßig leicht ausführbar ist und in den Fällen, wo die üblichen Titrierverfahren mit Indikatoren nicht anwendbar sind, einen sicher vielfach benutzbaren Ausweg bietet.

Qualitative Analyse, 5. Auflage, von Ernst Ober[1]). Die vorliegende neue Auflage des bekannten Repetitorienbuches über die qualitative Analyse unterscheidet sich, soweit wir sehen, nicht allzuweitgehend von den früheren Auflagen und mag für denjenigen, der die nötige praktische Laboratoriumserfahrung besitzt, eine ganz brauchbare Grundlage zur Examensvorbereitung sein. L. Fresenius.

Selen und Tellur. Zur Bestimmung des Selens und Tellurs benutzt O. Tomiček[2]) das Titantrichlorid. Dieses kann in Fällen verwendet werden, in denen das Selen oder Tellur in Form der Selenate resp. der Tellurate vorliegt, entsprechend der Gleichung:

$$SeO_3 + 6\,HCl + 6\,TiCl_3 = Se + 6\,TiCl_4 + 3\,H_2O;$$

analog lautet die Gleichung für die Tellurate. Der Verlauf der Reaktion lässt sich potentiometrisch gut verfolgen, und zwar in Gegenwart von Salzsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration, ferner in Anwesenheit von Tartraten und Acetaten. In salzsaurer Lösung ist ein Potentialsprung zu beobachten, der der vollständigen Reduktion des Tellurates zu elementarem Tellur entspricht. Dagegen ist bei der Reduktion in schwach schwefelsaurer Lösung ein Potentialsprung in zwei Phasen festgestellt worden. Ohne Einfluss auf die Titration ist die Gegenwart von 3- und 5wertigem Arsen, 3wertigem Antimon, Wismut und Zinn, nicht aber die Anwesenheit von Kupfer, Eisen und 5wertigem Antimon.

Natürlich kann das Titantrichlorid auch als Reduktionsmittel bei der gravimetrischen Bestimmung verwendet werden.

Die Bestimmung von Selen und Tellur mittels Kaliumpermanganats.

Frühere Untersuchungen ergaben, dass selenige und tellurige Säure in saurer Lösung quantitativ durch Kaliumpermanganat oxydiert werden können. B. Brauner[3]) beobachtete, dass bei der Einwirkung von

[1]) Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1929. (Breitensteins Repetitorien Nr. 36). Preis gebunden RM 4,50. — [2]) Bull. soc. chim. de France [4] **41**, 1389 (1927). — [3]) Journ. of Chem. Soc. (London) **59**, 238 (1891); vergl. auch diese Ztschrft **30**, 710 (1891).

telluriger Säure auf Kaliumpermanganat dieses nicht vollkommen reduziert wird. F. A. Gooch und E. W. Danner[1]) verringern diesen Fehler durch sorgsame Einschränkung der Schwefelsäurekonzentration. Schliesslich führen F. A. Gooch und C. A. Clemoux[2]) die Bestimmung der selenigen Säure durch Oxydation mittels Permanganats mit Erfolg durch. Der störende Einfluss von Salzsäure und Chloriden kann auf Grund der Beobachtung der Verfasser durch Zufügen von Phosphorsäure resp. Dinatriumphosphat behoben werden, evtl. wird dieser Fehler durch direktes Lösen der Oxyde in Schwefelsäure vermieden.

W. T. Schrenk und B. L. Browning[3]) schlagen vor, die 0,14—0,2 *g* der Oxyde enthaltende Substanz in 25 *ccm* 40 %iger Schwefelsäure zu lösen. Falls Tellur vorliegt, muss zwecks vollständiger Lösung erhitzt werden. Hierauf verdünnt man auf 150 *ccm* und setzt 12 *g* Dinatriumphosphat zu. Nun wird ein Überschuss von etwa 10 *ccm* einer eingestellten Permanganatlösung zugefügt, einige Zeit stehen gelassen und der Überschuss elektrometrisch zurücktitriert. Sind beide Elemente gleichzeitig vorhanden, so können zwei Methoden zum Ziele führen:

1. Das Tellur kann durch Zufügen von überschüssigem Kaliumdichromat oxydiert und der unveränderte Teil des Dichromates mit Ferrosulfat nach Schrenk und Browning elektrometrisch ermittelt werden. Hierauf wird das Selen wie vorhin mit Permanganat bestimmt.

2. Selen und Tellur werden gemeinsam durch Oxydation mit Permanganat bestimmt, sodann wird in besonderer Lösung das Tellur unter Anwendung von Kaliumdichromat festgestellt. Aus der Differenz ergibt sich das Selen.

Die jodometrische Titration von Selen nach J. F. Norris und H. Fay[4]) ist zwar ausgezeichnet, aber umständlich. Auch das Verfahren von F. A. Gooch und A. W. Peirce[5]) ist bei grösseren Selenmengen nicht einwandfrei.

R Berg und M. Teitelbaum[6]) haben deshalb folgendes Verfahren ausgearbeitet, das sich bei der Bestimmung grösserer Selenmengen bewährt hat:

Die Lösung der selenigen Säure wird mit 100 *ccm* Wasser und 10 *ccm* 25 %iger Salzsäure, 20 *ccm* Schwefelkohlenstoff und einer gemessenen Menge überschüssiger 0,2 n-Jodkaliumlösung versetzt, und zwar in einer gutschliessenden Glasstöpselflasche. Durch kräftiges Schütteln wird das sich bildende freie Jod vom Schwefelkohlenstoff aufgenommen; es wird dann mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert. Zuerst wird bis zur

[1]) Americ. Journ. Science [3] **44**, 301 (1892). — [2]) Americ. Journ. Science [3] **50**, 51 (1895). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 2550 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 467 (1927). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **50**, 510 (1911). — [5]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **11**, 249 (1896); vergl. diese Ztschrft. **50**, 510 (1911). — [6]) Chem. Ztg. **52**, 142 (1928).

Entfärbung Thiosulfatlösung zugesetzt, hierauf nach Zusatz von Stärkelösung unter kräftigem Schütteln zu Ende titriert.

Die angeführten Beleganalysen zeigen eine gute Übereinstimmung.

Zur Bestimmung des Selens in organischen (halogenfreien) Substanzen benutzen W. E. Bradt und R. E. Lyons[1]) den Aufschluss der Substanz nach L. Carius; in der erhaltenen Lösung führen sie eine Titration des Selens mittels Silbernitratlösung aus, analog der volumetrischen Chlorbestimmung nach F. Mohr. D. Brzeziner.

Eine neue[2]) Reaktion der Kobaltsalze empfiehlt A. Simon[3]). Kobaltsalze geben mit alkoholischen Lösungen von sulfocyansaurem Ammonium (1 : 20) eine Blaufärbung. Mit Ausnahme von Eisen stören andere Metalle diese sehr empfindliche Reaktion nicht. Das Absorptionsspektrum weicht von dem des Kobalts in salzsaurer Lösung ab und zeigt je einen Streifen Orange, Gelb und Grün mit Rot endend. D. Brzeziner.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Nickel und Kobalt benutzt W. Singleton[4]) mikroanalytische Verfahren. Werden beide reduzierten Metalle im Kohlenoxydstrom erhitzt, so verflüchtigt sich das Nickel als Carbonyl. Die komplexen Nitrite und Cyanide des vierwertigen Kobalts geben eine Handhabe zur Trennung vom Nickel in salzsaurer Lösung. Brauchbar ist auch die Trennung mit Schwefelammonium in Gegenwart von Alkali oder Ammoniumoxalat. Werden zu heissen Kobaltlösungen Ammoniak, Chlorammonium und Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, so bildet sich das Amin $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_3$. Aus neutraler Lösung kann das Salz $Co_2O_3 . 10\,NH_3 . 6\,MoO_3 . n\,H_2O$ gefällt werden; die beim Trocknen erhaltene Verbindung $Co_2O_3 . 10\,NH_3 . 6\,MoO_3$ kann gewogen werden.

Über die Nickelbestimmung in Böden hat Gertrud Schreckenthal[5]) gearbeitet, wobei 100 *g* Erde mit Salzsäure[6]) aufgeschlossen wurden. Die Lösung wurde zur Abscheidung der Kieselsäure abgedampft. Das Filtrat wurde zur Zerstörung der organischen Substanz mit Königswasser abgedampft, die erhaltene Lösung, nach dreimaliger Ammoniakfällung zur Trennung von Eisen und Aluminium, mit Dimethylglyoxim versetzt und in üblicher Weise weiterbehandelt.

D. Brzeziner.

Nachweis und Bestimmung des Mangans sowie seine Trennung von anderen Elementen. Nachweis des Mangans. Über eine colorimetrische Methode zum Nachweis von Oxalsäure und von Mangan macht J. F. Sacher[7]) Mitteilung. Der Verfasser benutzt die rote

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 2642 (1926). — [2]) Die Reaktion ist nicht neu, vergl. z. B. diese Ztschrft. **9**, 210 (1870); **21**, 563 (1882); **60**, 33 (1921) W. F. — [3]) Bull. soc. pharm. Bordeaux **65**, 242 (1927); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 945 (1928). — [4]) Ind. Chemist. chem. Manufact. **3**, 406 (1927); durch Chem. Zentrbl. **98**, II, 2329 (1927). — [5]) Ztschrft. f. Pflanzenern. u. Düngung A. **10**, 104 (1927). — [6]) Es ist unwahrscheinlich, dass sich die in Böden vorkommenden, Nickel enthaltenden Mineralien in Salzsäure allein lösen. Brz. — [7]) Chem. Ztg. **39**, 319 (1915).

Färbung, die bei der Einwirkung von Oxalsäure auf gefällte höhere Manganoxyde entsteht, zum Nachweis des Mangans und umgekehrt auch zum Nachweis der Oxalsäure. Die Färbung ist wahrscheinlich auf die Bildung komplexer Manganioxalate zurückzuführen, wie sie A. Souchay und E. Lenssen[1]), K. Fromherz[2]) und F. Kehrmann[3]) beobachtet haben. Der letztere schrieb dem komplexen, rotgefärbten Salze die Formel $K_3Mn(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ zu.

Zum Nachweis von Mangan wird die zu prüfende saure Lösung mit Alkalilösung alkalisch gemacht, zur Beschleunigung der Oxydation des entstehenden $Mn(OH)_2$ erwärmt (Sacher nimmt die Entstehung von $Mn(OH)_3$ an) und nach völligem Erkalten tropfenweise mit etwa 0,5 n-Oxalsäure versetzt. Die bei Gegenwart von Mangan auftretende Rotfärbung ist weniger violettstichig als die einer verdünnten $KMnO_4$-Lösung. Die Färbung erscheint, sobald die Lösung durch den Oxalsäurezusatz sauer geworden ist; auf Zusatz von weiterem Alkali verschwindet sie wieder unter Abscheidung von Manganihydroxyd. Die Reaktion ist selbst bei einer Verdünnung von 1 Tl. Mn auf 200000 Tle. Lösung noch wahrnehmbar, sie übertrifft nach Angabe Sachers an Empfindlichkeit die Methode von W. Crum[4]) und die von J. Volhard[5]). Der Verfasser verwendet sie zum Nachweis von Mn in Lacken und Siccativen[6]). Ist gleichzeitig Co vorhanden, so kann dieses durch seine Eigenfärbung die Erkennung der roten Farbe etwas erschweren. Erhitzt man indessen zum Sieden, so zersetzt sich das Mn-Doppelsalz unter Entfärbung, während die verdünnte Co-Lösung ihre Färbung nicht verändert. Sind grössere Co-Mengen vorhanden, so scheidet sich beim Erhitzen bis zur Siedetemperatur rosafarbenes Co-Oxalat unter Entfärbung der überstehenden Flüssigkeit aus.

Will man umgekehrt mit Hilfe der Reaktion die Oxalsäure nachweisen, so gibt man ein Kryställchen reines $MnSO_4$, etwa 5 *mg* (es genügen auch 2 *mg* und weniger), in ein Reagensglas, löst es in einigen Tropfen H_2O, fügt einen Tropfen NaOH- oder KOH-Lösung zu, erwärmt und lässt völlig erkalten. Dann setzt man die auf Oxalsäure zu prüfende saure, von anderen reduzierenden Substanzen freie Lösung tropfenweise zu. Wenn der Oxalsäuregehalt der Lösung nicht geringer als 0,05 % ist, entsteht deutliche Rotfärbung. 0,00025 *g* Oxalsäure lassen sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, noch mit Sicherheit erkennen. Verdünntere Lösungen als 0,05 %ige müssen konzentriert werden. Ist die Konzentration von etwa 0,05 % erreicht, so genügen zum

[1]) Ann. der Chem. **105**, 254 (1858). — [2]) Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., III, 2, S. 334 (1908). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 1594 (1887); vergl. auch O.T. Christensen, Ztschrft. f. anorg. Chem. **27**, 326 (1901). — [4]) Ann. der Chem. **55**, 219 (1845); vergl. diese Ztschrft. **60**, 24 (1921). — [5]) Ann. der Chem. **198**, 357 (1879); es handelt sich um eine von Volhard angegebene Ausführungsweise der Crumschen Reaktion; vergl. diese Ztschrft. **20**, 286 (1881). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **57**, 111 (1918).

sicheren Nachweis schon 0,5 *ccm*. Sind freie Mineralsäuren, z. B. HCl oder HNO_3 vorhanden, so neutralisiert man vorher mit Alkali, säuert dann schwach mit H_2SO_4 an und verfährt wie angegeben. Beim Alkalizusatz zur Vermeidung eines zu grossen Säureüberschusses verwendet man am besten Lackmuspapier unter Tüpfeln, wenn auch geringe Mengen von alkoholischer Phenolphthaleinlösung nicht stören. Sacher gelang es mit dieser Reaktion, kleinste Oxalsäuremengen neben HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, Essig-, Butter-, Valerian-, Citronen-, Wein-, Milch-, Benzoe-, Salicyl-, Carbolsäure und geringe Mengen von Ameisensäure nachzuweisen. Bei Gegenwart von Gerbsäure bleibt die Rotfärbung aus. Ist Oxalsäure neben Gerbsäure oder grösseren Ameisensäuremengen nachzuweisen, so muss man die erstere als Calciumoxalat trennen und dieses mit einer geringen Menge verd. H_2SO_4 zersetzen.

Fr. Bardach[1]) prüfte das eben beschriebene Verfahren auf seine Empfindlichkeit und verglich es mit dem Crumschen und dem von H. Marshall[2]) angegebenen Verfahren. Er fand, dass bei Reagensglasversuchen in 10 *ccm* Lösung nach Sacher noch 0,012 *mg* Mn nachgewiesen werden konnten. Die Empfindlichkeit der Crumschen Reaktion ergab sich zu ungefähr 0,003 *mg* Mn in guter Übereinstimmung mit P. A. Meerburg[3]), der eine Empfindlichkeit von 0,003 — 0,004 *mg* in 12 *ccm* fand. F. Emich und J. Donau[4]) konnten mit Hilfe der «coloriskopischen Capillaren» noch 0,00005 — 0,0001 *mg* Mn in 0,5 *ccm* nachweisen. Der Nachweis nach Marshall zeigte eine Empfindlichkeit von etwa 0,0012 *mg* Mn (Marshall gibt 0,001 *mg* in 0,5 *ccm* an).

Der Sachersche Nachweis ist somit nicht empfindlicher als der nach Crum, sondern weniger empfindlich, was die weniger intensive Farbe verdünnter Lösungen von Manganikomplexen im Vergleich mit der entsprechender $KMnO_4$-Lösungen mit sich bringt. Bardach weist schliesslich noch darauf hin, dass bei der Autoxydation des mit KOH gefällten $Mn(OH)_2$ nach Julius Meyer[5]) nicht $Mn(OH)_3$, sondern das Hydroxyd des vierwertigen Mn entsteht. Die Oxalsäure reduziert dann das Mn^{IV} zu Mn^{III} und stabilisiert die dreiwertige Stufe durch Komplexbildung.

J. F. Sacher[6]) gibt in einer Erwiderung auf die Ausführungen Bardachs die grössere Empfindlichkeit des Crumschen Verfahrens zu und erklärt seine früheren Angaben mit dem Hinweis auf die im Handbuche der anorganischen Chemie von Gmelin-Kraut-Friedheim[7]) mitgeteilten Zahlen (0,003 — 0,004 *g* statt *mg*). Er gibt dann eine Darstellung des Reaktionsverlaufs, die sich im wesentlichen mit der Auffassung Bardachs deckt. Die Wertigkeitsstufe, die die Reaktion

[1]) Chem. Ztg. **39**, 457 (1915). — [2]) Chem. News **83**, 76 (1901); vergl. diese Ztschrft. **43**, 418, 655 (1904). — [3]) Chem. Weekbl. **2**, 639 (1905); durch Chem. Zentrbl. **76**, II, 1466 (1905); vergl. diese Ztschrft. **48**, 229 (1909). — [4]) Monatsh. f. Chem. **28**, 825 (1907); vergl. diese Ztschrft. **54**, 496 (1915). — [5]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **81**, 385 (1913). — [6]) Chem. Ztg. **39**, 458 (1915). — [7]) 7. Aufl., III, 2, S. 238 (1908).

liefert, ist auf jeden Fall die dreiwertige. Er betont aber, dass seine Reaktion vor der Crumschen den Vorzug hat, dass sie in Gegenwart von Chloriden nicht versagt, wie es bei der letzteren vorkommen kann, ja dass sogar die Intensität der Färbung und damit die Empfindlichkeit durch Zusatz von KCl gesteigert wird, während die Reaktion nach Crum im allgemeinen um so unempfindlicher wird, je mehr Chlorid vorhanden ist.

Von der roten Färbung der komplexen Manganioxalate haben nach Sacher, anscheinend ohne dessen Veröffentlichung zu kennen, noch eine ganze Anzahl anderer Autoren zum Nachweis des Mangans Gebrauch gemacht. Hierüber wurde schon in dieser Zeitschrift berichtet [1]).

Den Nachweis des Mangans und des Zinks in Gegenwart von Phosphaten (und Oxalaten) betrifft eine Mitteilung von D. H. Wester [2]). Der Verfasser beanstandet den in der Anleitung zur qualitativen Analyse von Ernst Schmidt [3]) für den Fall der Anwesenheit von Phosphaten und Oxalaten angegebenen Trennungsgang in der Ammoniumsulfidgruppe. Der Nachweis des Mangans wird nach Schmidt ausgeführt, indem die mit Ammoniak im Überschuss versetzte Lösung mit H_2S gesättigt und der erhaltene Niederschlag mit 5%iger Salzsäure behandelt wird. Die salzsaure Lösung wird nach Austreibung des H_2S mit HNO_3 oxydiert und mit Ammoniak im Überschuss gefällt. In der durch sofortige Filtration erhaltenen Flüssigkeit werden dann Mn und Zn nachgewiesen. Wester weist nun darauf hin, dass bei der Fällung mit NH_3 und $(NH_4)_2S$ in Gegenwart von H_3PO_4 das Mangan in einer Form mitgefällt werde, die auch später wieder bei der Fällung mit NH_3 auftrete, sich dem Fe, Al, Cr und die Erdalkalien enthaltenden Niederschlag beimische und die Bestimmung dieser Elemente erschwere.

Ernst Schmidt [4]) macht hiergegen geltend, dass bei der von ihm angegebenen Arbeitsweise die Gruppenfällung durch Einleiten von H_2S in die ammoniakalische Lösung und nicht durch Zusatz von $(NH_4)_2S$ vorgenommen werde. Bei dieser Fällungsweise hätten sich in jahrelanger Praxis nie Schwierigkeiten gezeigt [5]).

Th. Sabalitschka und W. Erdmann [6]) weisen später darauf hin, dass die Trennung des Mangans von $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ bei Gegenwart grösserer Mengen von Bariumphosphat nicht durchgeführt werden kann, da in diesem Falle die Gesamtmenge des Mangans mit in den durch Ammoniak erzeugten Niederschlag eingeht.

Dieselbe Störung tritt auch ein, wie Th. Sabalitschka und H. Niesemann [7]) festgestellt haben, wenn Strontiumphosphat zugegen

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **67**, 302 (1925/26). — [2]) Pharm. Weekbl. **57**, 381 (1920); durch Chem. Zentrbl. **91**, IV, 2 (1920). — [3]) 8. Aufl., Tab. IV (1919). — [4]) Bull. Sciences Pharmacol. **30**, 217 u. 381 (1920); durch Chem. Zentrbl. **92**, II, 583 (1921). — [5]) Das sehr knappe Referat im Zentralblatt ist etwas unklar. — [6]) Ber. Deutsch Pharm. Ges. **30**, 443 (1920); durch Chem. Zentrbl. **92**, II, 691 (1921). — [7]) Ber. Deutsch. Pharm. Ges. **31**, 30 (1921); durch Chem. Zentrbl. **92**, II, 691 (1921).

ist, dagegen nicht bei Anwesenheit von Magnesiumphosphat. Die Verfasser empfehlen deshalb für den Fall der Anwesenheit von H_3PO_4 die folgende Abänderung des von Schmidt für die Verarbeitung der Ammoniumsulfidfällung vorgeschriebenen Verfahrens.

Die durch Behandlung des Sulfidniederschlags mit verd. Salzsäure erhaltene Lösung wird nach Zusatz von 2—3 *g* konz. H_2SO_4 und 2—3 *g* gesättigter K_2SO_4-Lösung (bei Gegenwart von Fe auch von HNO_3) eingedampft, bis sich SO_3-Dämpfe entwickeln. Der erkaltete Rückstand wird mit Alkohol digeriert. Die erhaltene alkoholische Lösung enthält die freie Phosphorsäure, geringe Mengen Zn, Mn, gegebenenfalls auch Ni- und Co-Sulfat sowie die Hauptmenge Cr. Sie wird zur späteren Verarbeitung zurückgestellt. Der in Alkohol unlösliche Sulfatrückstand wird mit wenig verd. Salzsäure ausgezogen und das Filtrat des Auszuges mit NH_3 gefällt. Der Niederschlag wird sofort abfiltriert, worauf man im Filtrat Mn und Zn nach Zugabe von 2 — 5 *g* NH_4Cl mit $(NH_4)_2S$ zusammen abscheidet und die Sulfide in bekannter Weise weiter verarbeitet. Auf diese Weise lassen sich 0,05 *g* ZnO und 0,05 *g* $MnCl_2 . 2H_2O$ im Analysengemisch sicher nachweisen. Dieses Verfahren zur Entfernung der Phosphorsäure wird in der angeführten, älteren Auflage der Anleitung von Ernst Schmidt auf die salzsaure Lösung des Ammoniakniederschlages, nicht auf die ursprüngliche salzsaure Lösung des $(NH_4)_2S$-Niederschlages angewendet. In der 10., von J. Gadamer herausgegebenen Auflage der Anleitung [1]) ist das Verfahren nun in dem von Sabalitschka und Niesemann angegebenen Sinne abgeändert, die Phosphorsäure wird somit vor der NH_3-Fällung entfernt.

Um Mangan, Eisen und Chrom nebeneinder ohne Anwendung von Salpetersäure nachzuweisen, verfahren G. G. Longinescu und Eufrosina Petrescu [2]) in folgender Weise: Die Sulfide der $(NH_4)_2S$-Gruppe [3]) behandelt man mit 4%iger Salzzäure, filtriert vom Ungelösten ab, treibt im Filtrat H_2S durch Kochen aus und weist Fe in bekannter Weise nach. Dann setzt man 2 *ccm* einer konz. $FeCl_3$-Lösung und NaOH-Lösung bis zur alkalischen Reaktion zu, wodurch alle Metalle als Hydroxyde gefällt werden. Durch weitere Zugabe von NaOH-Lösung und 2 — 3 Minuten langes Kochen gehen Al und Zn als Aluminat, bezw. Zinkat in Lösung. Dann wird filtriert und mit heisser NaOH-Lösung ausgewaschen. Durch Erhitzen eines kleinen Teiles des Niederschlages mit höchstens 2 *ccm* NaClO-Lösung bis eben zum Sieden führt man das Cr in Na_2CrO_4 über, das sich durch die gelbe Farbe der Lösung zu erkennen gibt. Einen anderen Teil des Niederschlages erhitzt man mit 10 *ccm* der NaClO-Lösung zum Sieden, worin man die Lösung einige Minuten erhält.. Ist Mn vorhanden, so tritt die violette Färbung von $NaMnO_4$ auf, die beim Filtrieren in das Grün von Na_2MnO_4 umschlägt.

[1]) Tab. V (1928). — [2]) Bull. de Chim. pure et appl. **27** (1924), Sonderabdruck; durch Chem. Zentrbl. **96**, II, 487 (1925). — [3]) In dem Referat des Zentralblattes steht H_2S statt $(NH_4)_2S$.

Wendet man einen Überschuss von NaClO an, so bildet sich das ebenfalls violette Natriumferrat, dessen Farbe indessen beim Ansäuern mit Essigsäure verschwindet, während die von $NaMnO_4$ bestehen bleibt. Durch den Zusatz von $FeCl_3$ vor der Hydroxydfällung entsteht bei dieser ein grobkörniger Ferro-Ferrihydroxydniederschlag, der sich leichter filtrieren lässt und ein vollkommenes Extrahieren des Aluminates und des Zinkates ermöglicht. Die Verfasser ziehen das beschriebene Verfahren der Oxydation des Fe^{II} mit HNO_3 vor, weil letztere das zeitraubende Abrauchen der überschüssigen Säure mit sich bringt.

Um beim Nachweis geringer Mengen von Mn im Roheisen und in Eisenlegierungen die störende Eigenfarbe der Ferrisalze zu beseitigen, die häufig die violett-rote Färbung des Permanganats verdeckt, führt H. Bösche[1]) die Crumsche Reaktion in folgender Weise aus: 0,1 *g* des Metalles löst man in 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,2 — 1,3) in einem Reagensglas und kocht bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Dann setzt man etwa 0,5 *g* PbO_2 sowie einige *ccm* konz. Salpetersäure zu und hält weiter 2 Minuten im Sieden. Nach dem Absetzen des PbO_2 setzt man 0,5 *ccm* starker Phosphorsäure (D 1,7 entspr. 80% H_3PO_4) zu, wodurch die gelbbraune Farbe des Fe^{III}-salzes verschwindet und bei Gegenwart von Mn die violette Farbe der Übermangansäure rein und deutlich hervortritt. Der Verfasser macht hier ebenso wie die bekannte Kessler-Zimmermann-Reinhardtsche Eisentitrationsmethode von dem Umstand Gebrauch, dass die Lösung des Ferriphosphates, bezw. der Ferriphosphorsäure fast vollkommen farblos ist.

Bei einer Einwage von 0,1 *g* eines Eisenextraktes mit 0,9% Mn und Auffüllen der Lösung auf 100 *ccm* konnte in 4 *ccm* dieser Lösung (entspr. 0,04 *mg* Mn) das Mn einwandfrei nachgewiesen werden. In einem andern Falle gelang der Nachweis derselben Mn-Menge neben der 150fachen Fe-Menge. Die verwendeten 4 *ccm* der Lösung wurden in beiden Fällen noch mit einigen *ccm* Wasser verdünnt. Für den mikrochemischen Nachweis empfiehlt es sich, die zu untersuchende Lösung auf etwa 0,2 *ccm* einzuengen. 0,2 *ccm* der vorhin angegebenen Versuchslösung wurden in einem Probierröhrchen von 8 *cm* Länge und 0,8 *cm* lichter Weite mit einer Spur PbO_2, 5 Tropfen konz. Salpetersäure und nach dem Kochen mit 1 Tropfen konz. Phosphorsäure versetzt. Es liessen sich so noch 0,002 *mg* Mn nachweisen.

Eine mikrochemische Manganreaktion hat J. B. Menke[2]) angegeben, die den schnellen Nachweis des Mn in ammoniakalischer Lösung mit Hilfe der Cyanursäure gestattet. Wenn man eine Lösung von etwas Cyanursäure in einem Tropfen Ammoniak mit einer Spur $MnSO_4$ versetzt, so bildet sich sofort ein flockiger weisser Niederschlag von $Mn(OH)_2$; nach kurzem Aufkochen treten farblose, stark polarisierende, 40 — 90 μ grosse Nadeln auf. Aus dem Umstand, dass

[1]) Chem. Ztg. **49**, 378 (1925). — [2]) Chem. Weekbl. **15**, 868 (1918); durch Chem. Zentrbl. **89**, II, 667 (1918).

eine durch Sauerstoff oxydierte Suspension von $Mn(OH)_2$ mit Cyanursäure keinen Niederschlag liefert, muss geschlossen werden, dass diese Nadeln aus einer Manganoverbindung der Cyanursäure bestehen. Die Krystalle sind nicht haltbar. Keine Nadeln, sondern Krystalle von ganz anderer Form (Abbildung im Original) erhält man, wenn man zuerst Ammoniak zusetzt oder wenn man an Stelle von $MnSO_4$ Manganochlorid verwendet, ohne Zusatz von Ammoniak. Diese mikrochemische Reaktion gestattet den Nachweis von Mn in Gegenwart von Zn, Co, Ni, Al und Cr. Ist das Mn in der dreiwertigen Stufe vorhanden, so löst man in HCl, erwärmt, gibt Ammoniak und dann Cyanursäure und Ammoniak zu, worauf die Krystalle der Mangancyanursäureverbindung erscheinen. Durch Alkalichlorid wird die Reaktion behindert. K. Schröder.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Wasseruntersuchung. Schwefelsäure: Über die volumetrische Bestimmung von Sulfaten im Wasser nach A. Bahrdt[1]) haben M. Kehren und H. Stommel[2]) eingehende Untersuchungen vorgenommen. Im Gegensatz zu Bahrdt haben die Verfasser durch Versuche festgestellt, dass es nicht möglich ist, mit 10 *g* Natriumpermutit 300 *ccm* eines harten Wassers sicher von den Erdalkalien zu befreien. Weiterhin halten die Verfasser die Filtriergeschwindigkeit von 3 Tropfen in der Sekunde für zu schnell. Die Verfasser empfehlen zur Regeneration des Permutits eine 10%ige Kochsalzlösung anzuwenden und diese von unten in einen «Permutitcylinder» eintreten zu lassen, damit alle Luft daraus verdrängt wird. Es wird auch die Anwendung von chemisch reinem Kochsalz D. A. B. 6, Merck, als besser erachtet. Um nicht für jede einzelne Sulfatbestimmung eine neue Permutitfüllung anwenden zu müssen, haben die Verfasser einen 100 *g* Permutit fassenden Cylinder mit unterem Ablauf benutzt. Zur Verhinderung des Herunterfallens von Permutitkörnchen in das Filtrat hat sich eine Kiesschicht gut bewährt. Die Apparatur ist mit Glashahn versehen, wodurch die Filtriergeschwindigkeit auf 1 Tropfen in der Sekunde heruntergedrückt werden kann, wobei eine gute Filtration und Enthärtung erreicht wird. Zur Feststellung noch vorhandener Kalk- und Magnesiumsalze in dem durch Permutit filtrierten Wasser haben die Verfasser mit bestem Erfolg die Seifenlösung von A. F. Boutron und F. H. Boudet[3]) benutzt. In einem graduierten Schüttelfläschchen werden 40 *ccm* des permutierten Wassers so lange tropfenweise mit der Seifenlösung versetzt, bis sich nach kräftigem Schütteln ein bleibender

[1]) Diese Ztschrft. **70**, 109 (1927). — [2]) Chem. Ztg. **51**, 913 und 934 (1927). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **67**, 131 (1925/26).

Schaum bildet. Die Seifenlösung lässt man aus einem Hydrotimeter tropfen, welches so graduiert ist, dass aus der verbrauchten Menge der Seifenlösung direkt die deutschen Härtegrade abgelesen werden können. Die Verfasser empfehlen auch 0,05 n-Kaliumpalmitatlösung nach C. Blacher, P. Grünberg und M. Kissa[1]) zu verwenden, die sie wie folgt herstellen: 12,8 *g* reine Palmitinsäure werden in 400 *ccm* 90%igem warmen Alkohol und 250 *g* Glycerin gelöst; zu der Lösung wird 0,1 *g* Phenolphthalein zugegeben. Dann neutralisiert man genau mit alkoholischer Kalilauge und füllt mit 90%igem Alkohol auf 1 *l* auf. Die Lösung wird gegen 0,05 n-Bariumchloridlösung eingestellt. Eine weitere Vereinfachung der volumetrischen Schwefelsäurebestimmung erzielten die Verfasser durch Anwendung von Neo-Permutit. Vergleicht man die Volumina von Permutit und Neo-Permutit in Beziehung auf ihre Wirkungsweise, so ergibt sich, dass man mit Neo-Permutit bedeutend bessere Resultate erzielt. Es enthärten z. B.:

Härte des Wassers in deutschen Härtegraden	10 *g* = 23,0 *ccm* Natrium-Permutit	35,4 *g* = 23,0 *ccm* Neo-Permutit
°	*ccm*	*ccm*
5	1360	1420
10	680	710
20	340	355
30	225	240
60	110	120

Für die Regeneration des Neo-Permutits benutzten Kehren und Stommel ebenfalls 10%ige reine Kochsalzlösung; sie liessen sie aus einer hochgestellten Standflasche von unten langsam in die Apparatur bis zur oberen Marke einströmen. Dann wurde die Flüssigkeit wieder so weit abgelassen, dass nur noch der Permutit von ihr bedeckt war; darauf wurde der Hahn für 10 Minuten abgestellt. Nachdem die Kochsalzlösung abgelassen war — der Neo-Permutit war in dieser kurzen Zeit vollkommen regeneriert — wurde mit destilliertem Wasser nachgespült, wodurch die Neo-Permutitfüllung wieder für weitere Enthärtungen, bezw. Sulfat-Bestimmungen brauchbar war.

Enthält das Wasser viel Eisen, so lässt sich die Permutierung nicht ohne weiteres anwenden, weil sich sehr bald das Filter durch das sich gleichfalls ausscheidende Eisen verstopft. Die Verfasser helfen sich so, dass sie den gewöhnlichen Natriumpermutit mit Manganchlorürlösung behandeln, wodurch er in Mangano-Permutit übergeht; wird

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **53**, 409 (1914); **58**, 558 (1919).

dieses Reaktionsprodukt, das sich äusserlich vom normalen Permutit noch nicht unterscheidet, mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat behandelt, so bildet sich ein sauerstoffreiches Oxydationsprodukt des Mangans auf dem Permutit, der gleichzeitig eine tiefbraune Färbung annimmt. Mit Hilfe eines derartigen Manganpermutits können Wässer enteisent werden. Zur Feststellung der Brauchbarkeit der volumetrischen Schwefelsäure-Bestimmungsmethode nach Behandlung stark eisenhaltiger Wässer mit Manganpermutit unter jedesmaliger Verwendung von 70 *g* haben die Verfasser eine Anzahl Probebestimmungen ausgeführt, die völlig befriedigen. Die Regeneration des verbrauchten Manganpermutits haben die Verfasser in der Weise vorgenommen, dass sie zunächst von unten nach oben mit destilliertem Wasser spülten, um den Eisenschlamm zu entfernen; dann liessen sie eine 10%ige Kaliumpermanganatlösung durchtropfen und spülten nochmals zur völligen Entfernung des überschüssigen Kaliumpermanganats mit destilliertem Wasser nach. Der so regenerierte Manganpermutit kann sofort für weitere Enteisenungen Verwendung finden. In gleicher Weise wurden auch Wässer mit verschiedenem Mangangehalt leicht vom Mangan befreit, ohne dass die ermittelten Schwefelsäurewerte ausserhalb der Fehlergrenze lagen. In einer Erwiderung legt A. Bahrdt[1]) dar, dass manche Abänderungen der Verfasser auf Kosten der Schnelligkeit gehen, mit der die Bestimmung auszuführen ist. Ferner bedeute es nicht immer eine grössere Genauigkeit mit 0,05 n- statt mit 0,1 n-Lösungen zu arbeiten, weil zuweilen der weniger scharfe Farbenumschlag der 0,05 n-Lösungen die Vorteile der genaueren Ablesung auch bei Anwendung von in $\frac{1}{20}$ *ccm* geteilten Büretten wieder aufhebt.

Schwefelsäure, Calcium, Magnesium. Eine rohe, technische Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Calciums, Magnesiums und des Sulfat-Ions und ihre Anwendung in der Wasseranalyse gibt E. P. Schoch[2]) an. Schoch titriert Magnesium mit einer eingestellten Kalklösung bei Gegenwart von Thymolphthalein als Indikator und Calcium mit Sodalösung. Nach Ausfällung der Schwefelsäure mittels eingestellter Bariumchloridlösung wird der Bariumchlorid-Überschuss mit Sodalösung ermittelt und so SO_4 gefunden. Das Verfahren hat den Zweck, die zur Enthärtung eines Wassers erforderlichen Kalk- und Sodamengen und die Nicht-Carbonathärte schnell zu erfassen. Die Fehler des Verfahrens werden wie folgt angegeben:

bei Konzentrationen von 3—20 *mg/l* $Mg^{\cdot\cdot}$ Äquivalent. Fehler bis 0,2 *mg/l* Äquivalent.
„ „ „ 2,2—21,2 *mg/l* $Ca^{\cdot\cdot}$ Äquivalent. Fehler bis 0,2 *mg/l* Äquivalent.
„ „ „ 10—20 *mg/l* SO_4'' Äquivalent. Fehler bis 0,25 *mg/l* Äquivalent.

[1]) Chem. Ztg. **52**, 163 (1928). — [2]) Ind. Eng. Chem. **19**, 112 (1927).

Mangan. R. Schmidt[1]) gibt eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung geringer Mengen Mangan in Wasser an. Schmidt benutzt folgende Lösungen:

1. eine etwa 3 n-Salzsäure,
2. eine darauf eingestellte Kali- oder Natronlauge,
3. eine 10%ige Citronensäurelösung,
4. eine 2%ige wässrige Lösung von Dimethyl-para-phenylendiamin-chlorhydrat (Reagens).

Zur Bestimmung werden 100 *ccm* Wasser mit 3 *ccm* Salzsäure angesäuert, durch einen geringen Überschuss von Alkali (im ganzen 3—4 *ccm*) alkalisch gemacht und nach Durchleiten von Luft mit 2 Tropfen Reagenslösung versetzt; es wird nun unter Umrühren solange Citronensäurelösung zugetropft, bis eben eine Färbung auftritt. Dann fügt man noch 3 Tropfen Citronensäurelösung hinzu und vergleicht die entstandene Färbung mit derjenigen von vorbereiteten Vergleichslösungen in Hehnercylindern. Die Empfindlichkeit wird bei Anwendung von 100 *ccm* Wasser auf 1 : 25 000 000 angegeben, d. h. es sind noch darin 0,04 *mg/l* Mn nachzuweisen.

Ein gleichzeitiger Eisengehalt des Wassers stört die Reaktion. Es muss daher durch Zugabe von Citronensäure zunächst das dreiwertige Eisen in ein Komplexsalz übergeführt werden. Dann verursacht das Eisen lediglich einen etwas mehr ins Rötliche gehenden Farbenton. Man hat daher die vorher zu ermittelnde, im Wasser enthaltene Eisenmenge der Vergleichslösung zuzusetzen. Ein störender Einfluss der Nitrite lässt sich durch Zusatz von 2 Tropfen einer 5%igen Natriumazidlösung ausschalten. Magnesiumsalze machen die Bestimmung unmöglich, wenn sie in grösseren Mengen als 50 *mg/l* (7 deutsche Härtegrade) im Wasser enthalten sind. Dieser Mangel konnte bisher nicht behoben werden.

Eisen. Eine colorimetrische Methode für die Bestimmung des Eisens im Wasser geben P. Lehmann und A. Reuß an[2]). Die Verfasser stellen zunächst durch Abdampfen von 100 *ccm* Wasser in einer flachen Platinschale und Trocknen bei 120° den Trockenrückstand her. Dieser wird mit 5 *ccm* einer 10%igen Kaliumnatriumcarbonatlösung übergossen, nochmals zur Trockne gebracht und einige Zeit bei höherer Temperatur (170 bis 200°) vollkommen entwässert, um später ein Spritzen des auf schwache Rotglut zu erhitzenden Rückstandes zu vermeiden. Die erkaltete Schmelze wird mit 5 *ccm* Salzsäure (15% HCl enthaltend) in Lösung gebracht. Dann wird die Lösung in ein Schauröhrchen, bestehend aus einem farblosen Reagensglas mit flachem Boden, übergeführt und die Platinschale mit Wasser nachgespült. Sollte eine etwaige Trübung nicht nach einiger Zeit von selbst verschwinden, so muss durch einen Asbestbausch filtriert werden. Zur erkalteten, klaren

[1]) Chem. Ztg. **51**, 1015 (1927). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **54**, 374 (1927).

Lösung gibt man 1 *ccm* einer Bromid-Bromat-Lösung, worauf sich das Gemisch durch freiwerdendes Brom gelbrot färbt. Dann lässt man 5 bis 10 Minuten stehen und versetzt mit 5 *ccm* einer 7%igen Rhodanammoniumlösung. Das Mischen erfolgt bequem, indem man die Lösung vom Schauröhrchen in ein Reagensglas und von da wieder zurückgiesst. Gleichzeitig setzt man einen blinden Versuch an, indem man in einem zweiten Schauröhrchen 5 *ccm* Kaliumnatriumcarbonatlösung (56,6 *g* Kaliumcarbonat, 43,4 *g* entwässertes Natriumcarbonat, bezw. 117,1 *g* kryst. Natriumcarbonat zu 1000 *ccm* aufgefüllt) mit 5 *ccm* Salzsäure übersättigt, 1 *ccm* Bromid-Bromat-Lösung (10 *g* Natriumbromid, 3 *g* Natriumbromat und 70 *g* Wasser) zugibt und das Ganze mit 5 *ccm* Rhodanlösung (75 *g* Rhodanammonium mit Wasser zu 1000 *ccm* aufgefüllt) mischt, wobei eine farblose, klare Lösung entstehen muss. Dann lässt man aus einer Bürette so viel Eisenammoniakalaunlösung (8,6356 *g* Eisenammoniakalaun und 5 *ccm* konz. Schwefelsäure mit Wasser zu 1000 *ccm* aufgefüllt), von der 1 *ccm* 0,01 *mg* Eisen enthält, zufliessen, bis man Farbengleichheit mit der zu untersuchenden Eisenlösung erhält. Das Mischen nach jedem Zusatz erfolgt wieder in der oben angegebenen Weise. Es ist zu beachten, dass die beiden Flüssigkeitsmengen am Ende der Titration gleich gross sind, was durch Zugabe von Wasser leicht zu erreichen ist. Die Beobachtung erfolgt am besten über einem Spiegel, der in einem Winkel von 45° gegen das Fenster geneigt ist. Die in den Schauröhrchen sich bildenden Dämpfe von Bromammonium entfernt man durch Hineinblasen mittels eines Glasrohres. Wenn zur Titration mehr als 5 *ccm* Eisenlösung verbraucht werden, das Wasser demnach mehr als 0,5 *mg* / Fe enthält, dann ist eine zweckentsprechende Verdünnung vorzunehmen, falls man nicht vorzieht, von einer geringeren Wassermenge auszugehen.

Die Verfasser weisen darauf hin, dass der Ersatz der Platinschalen durch Porzellanschalen unzulässig ist, und bei der Handhabung von Tiegelzangen beim Schmelzprozess grosse Vorsicht geboten ist, damit jede Verunreinigung durch Eisen vermieden wird. Am besten verwendet man Tiegelzangen mit Platinschuhen. Der Alkalicarbonatzusatz ist in erster Linie notwendig, um eine Verflüchtigung des Eisens als Chlorid zu verhindern. Ferner lässt sich bei manchen Glührückständen durch diesen Zusatz abgeschiedene Kohle leichter verbrennen. Stoffe wie Stärke, Weinsäure, Zucker, Oxalsäure im Ausgangsmaterial stören nicht. Die Verfasser weisen noch darauf hin, dass nur die konzentrierte Eisenvergleichslösung haltbar ist, demzufolge also die Verdünnung stets frisch herzustellen ist.

Chlor. Mit der Feststellung von freiem Chlor im Trink- und Badewasser beschäftigt sich eine Abhandlung von W. Olszewski und H. Radestock[1]). Die Verfasser benutzen zum Nachweis das Benzidin,

[1]) Pharm. Zentralhalle **68**, 733 (1927).

welches blaugrüne Färbung bewirkt und im Gegensatz zu Ortho-Tolidin[1]) besonders in essigsaurer und neutraler Lösung selbst auf grössere Mengen Ferri-Verbindungen nicht reagiert. Da Benzidin in essigsaurer Lösung direkt zum qualitativen Nachweis von Mangan dient, so sollte beim Chlornachweis der p_H-Wert von 5,8 bei dem mit Reagens behandelten Wasser nicht unterschritten werden. Blaugrünfärbung durch Mangan kann bei geringem Mangangehalt des Wassers ausgeschaltet werden, wenn bewirkt wird, dass durch sofortiges Umschütteln das der abgemessenen Wasserprobe zugefügte Reagens nicht mit den Superoxyden reagieren kann. Ein Ausfallen von Sulfaten, namentlich bei höherem Sulfatgehalt, wird in neutraler Lösung vermieden. Die Verfasser geben folgende Bereitungsvorschrift für die Benzidinstammlösung an: 40 *g* Benzidin werden mit 40 *ccm* Wasser gut verrieben. Den Brei bringt man mit etwa 750 *ccm* Wasser in einen 1 Liter-Messkolben, fügt 50 *ccm* reine Salzsäure (D 1,19) hinzu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und schüttelt um. Die, wenn nötig, filtrierte Flüssigkeit wird in einer Flasche von dunklem Glase aufbewahrt.

Die Herstellung der Reagenslösung richtet sich nach dem Gehalt des Wassers an Bicarbonaten. Es ist daher notwendig, die Carbonathärte zu kennen. Die Herstellung der Lösung ergibt folgende Tabelle (bei Wässern über 3,0° Carbonathärte muss ausser der Benzidinstammlösung noch n-Salzsäure zugesetzt werden):

Carbonathärte in Grad	Benzidin-Stammlösung *ccm*	n-Salzsäure *ccm*	Dest. Wasser
0,5	30	0	Auffüllen auf 1 Liter
1,0	50	0	„ „ „
1,5	70	0	„ „ „
2,0	90	0	„ „ „
2,5	130	0	„ „ „
3,0	150	0	„ „ „
3,5	150	20	„ „ „
4,0	150	40	„ „ „
4,5	150	60	„ „ „
5,0	150	80	„ „ „
5,5	150	95	„ „ „
6,0	150	115	„ „ „
6,5	150	135	„ „ „
7,0	150	150	„ „ „
7,5	150	170	„ „ „

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **61**, 196 (1922).

Carbonathärte in Grad	Benzidin-Stammlösung *ccm*	n-Salzsäure *ccm*	Dest. Wasser
8,0	150	185	Auffüllen auf 1 Liter
8,5	150	205	„ „ „
9,0	150	220	„ „ „
9,5	150	240	„ „ „
10,0	150	255	„ „ „
10,5	150	275	„ „ „
11,0	150	295	„ „ „
11,5	150	310	„ „ „
12,0	150	330	„ „ „
12,5	150	345	„ „ „
13,0	150	365	„ „ „
13,5	150	380	„ „ „
14,0	150	400	„ „ „

Die Verfasser benutzen nun zur ungefähren quantitativen Ermittlung des Chlorgehaltes in Wässern ausserdem die Jodkalium-Stärkereaktion. Die Bereitung der Lösung ist folgende: 10 *g* wasserlösliche Stärke werden mit 50 *ccm* destilliertem Wasser gut verrieben. Der Brei wird in etwa $^3/_4$ *l* vorher ausgekochtes destilliertes Wasser gebracht. Man lässt dann kurz aufkochen, abkühlen, fügt 40 *g* Jodkalium, die in etwa 50 *ccm* destilliertem Wasser gelöst sind, zu. Die Flüssigkeit wird mit etwa 3 *ccm* n-Natronlauge versetzt, bis Lackmuspapier eben schwach gebläut wird und dann auf 1 *l* aufgefüllt. Die Haltbarkeit des Reagenses ist nicht begrenzt. Im praktischen Betriebe lässt sich die verschiedene Empfindlichkeit der Reaktionen mit Vorteil zur schnellen Ermittlung des ungefähren Chlorgehaltes eines Wassers verwenden. Tritt z. B. die Benzidin-Reaktion ein, und die Jodkalium-Reaktion nicht, so hat das Wasser einen Chlorgehalt, der grösser als 0,03 *mg/l* und kleiner als 0,1 *mg/l* ist. Um eine intensive Färbung zu erzielen, empfiehlt es sich, bei beiden Reaktionen zu einer Probe von 1 *l* Wasser in einem hohen Standcylinder von reinweissem Glase 10 *ccm* Reagens zuzugeben.

K. Alfthan[1]) benutzt zur Bestimmung kleiner Mengen freien Chlors das Dimethyl-para-phenylen-diamin-hydrochlorid. Auf 100 *ccm* Leitungswasser wird 1 *ccm* einer 0,1%igen Lösung zugegeben und die entstehende Rotfärbung mit einer Standardlösung von Methylrot verglichen. Diese wird durch Auflösen von 1,15 *g* Methylrot in 5 *ccm* n-Natronlauge und Auffüllen auf 100 *ccm*, Zugabe von 5 *ccm* 0,01 n-

[1]) Finska Kemistsamfundets Medd. **36**, 109 (1927); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 1306 (1928).

Natriumthiosulfatlösung und Verdünnen mit der hundertfachen Menge Wasser hergestellt.

Man füllt in 2 Cylinder je 100 *ccm* des zu prüfenden Wassers und säuert mit 2 *ccm* 0,1 n-Salzsäure an. Dann wird zu dem einen Cylinder 1 *ccm* Reagenslösung und nach 2 Minuten zu dem anderen aus einer Bürette so viel Methylrot-Standardlösung gegeben, dass der Farbenton in beiden Gefässen gleich ist. 1 *ccm* 0,0115 %iger Methylrotlösung auf 100 *ccm* Wasser entspricht somit 0,1 *mg/l* Cl. Die Empfindlichkeit beträgt etwa 0,01 *mg/l* Cl bei Anwendung von 100 *ccm* Wasser.

E. S. Hopkins[1]) macht darauf aufmerksam, dass die Anwesenheit von Mangan als Permanganat oder als Hydroxyd in Wässern einen zu hohen Gehalt an freiem Chlor bei dessen Nachweis durch die o-Tolidin-Probe vortäuscht. Die Ursache wird darin gefunden, dass das Hydroxyd freien Sauerstoff lose bindet und in reaktionsfähiger Form wieder abgibt. Störungen rufen bereits Mangangehalte von der Grössenordnung $1 : 10^6$ bis $1 : 10^7$ Teilen hervor.

Dampfkessel-Speisewasser. H. Richter[2]) weist darauf hin, dass es wichtig ist, Dampfkesselwässer auf darin während des Betriebes enthaltene Gase, namentlich Kohlensäure und Sauerstoff, zu prüfen. Diese Prüfung muss aber in der Weise vorgenommen werden, dass man das Druckwasser zunächst durch einen Kühler leitet und so die Entspannung herbeiführt. Erst das gekühlte Wasser wird dann in einer Bestimmungsflasche, durch die das Wasser eine kurze Zeit strömt, gesammelt und zur Untersuchung auf gelöste Gase verwendet. Nur auf diese Weise erhält man die wahre Menge der im Wasser bei hohem Druck und mehr als 100° gelösten Gase.

Auf eine Veröffentlichung von H. Haupt[3]), welche die geeigneten Verfahren zur Behandlung von Kesselspeisewässern erläutert, und zur richtigen Untersuchung und Beurteilung von Speisewässern für Hochleistungskessel auffordern will, sei hingewiesen. V. Froboese.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur. Grafes Handbuch der organischen Warenkunde, herausgegeben von Victor Grafe[4]) Band IV. 2. Halbband: Konservierung. Kohle und Erdöl. Band V. 1. Halbband: Rohstoffe und Waren aus dem Tierreiche (Ernährung und Nahrungsmittel, Knochen und Leim, Häute und Leder, Pelze und Rauchwaren). Band V. 2. Halbband: Borsten. Schwämme. Plastische Massen. Federn. Synthetische Produkte. Heilmittel. Künstliche Gerbmittel. Die weitere

[1]) Ind. Eng. Chem. **19**, 744 (1927). — [2]) Chem. Ztg. **52**, 47 (1928). — [3]) Chem. Ztg. **51**, 943 (1927). — [4]) Verlag von C. E. Poeschel, Stuttgart 1928. Preis für Bd. IV, 2: gebunden RM 20.—; Bd. V, 1: gebunden RM 30.—; Bd. V, 2, Stuttgart 1929. Preis gebunden RM 24.—.

Bearbeitung des Grafeschen Handbuchs, über dessen bisher erschienene Bände wiederholt hier berichtet wurde, schreitet in raschem Tempo fort. Im Band IV, 2 werden zunächst von Victor Grafe auf etwa 40 Seiten grundsätzliche Angaben über die Konservierung gemacht. Selbstverständlich kann nur ein mehr für den Kaufmann bestimmter Überblick gegeben werden. Im übrigen dient der Band ganz der Behandlung von Kohle, Torf, Erdöl, Asphalt usw. Es wird dabei von bewährten Verfassern nicht nur ein klarer Überblick über die Entstehung und die verschiedenen Verwendungszwecke gegeben, sondern es finden sich auch ausreichende Angaben über die Untersuchung und Prüfung einzelner Materialien. Im Band V, 1 werden Rohstoffe und Waren aus dem Tierreiche behandelt. Die Einleitung bildet ein sehr fesselnder Überblick von E. Abderhalden über die physiologisch-chemischen Forschungen über Eiweißstoffe. Es folgten dann eine Besprechung der Grundlage der praktischen Ernährungslehre von A. Durig und sonst in der Literatur noch wenig vorhandene Angaben über die Methodik der Vitaminprüfung von Hans v. Euler und Beth v. Euler, dabei wird auch auf die noch im Anfangsstadium befindlichen chemischen Methoden zum Vitaminnachweis eingegangen. R. v. Ostertag behandelt dann Fleisch usw., E. G. Doerell Knochen, Leim und Gelatine, K. Stockert Milch und Molkereiprodukte, G. Grasser Häute, Felle und Leder. In allen Abschnitten sind die grundlegenden Fragen ausreichend behandelt; besonders willkommen erscheint die Literaturzusammenstellung, die v. Ostertag gibt. Im Band V, 2 wird nach einer kurzen Behandlung von aus der Natur stammenden Rohstoffen, wie Borsten, Federn, natürlichen Hörnern usw., das grosse Gebiet der synthetischen Produkte behandelt. Bei einer Besprechung der synthetischen Farbstoffe, die insgesamt etwa 150 Seiten umfasst, kann natürlich auf chemische Einzelfragen nicht eingegangen werden. Indessen ist es dem Verfasser G. Cohn doch gelungen, das gerade für die Benutzer dieses Handbuchs Wichtigste übersichtlich zusammenzustellen, so dass man für eine ganze Reihe von Farbstoffen die üblichen Bezeichnungen und Zusammensetzungen, sowie die Patentangaben findet, ausserdem vor allem aber auch erfährt, wie diese Farbstoffe angewendet werden können. Den analytischen Fragen sind etwa 10 Seiten gewidmet. Im gleichen Umfang werden dann weiterhin Desinfektionsmittel, photographische Chemikalien, Mittel zur Schädlingsbekämpfung und pharmazeutische Produkte behandelt. Auf einen von O. Mezger stammenden Abschnitt über Hormone sei besonders hingewiesen. Den Schluss des Bandes bildet ein Abschnitt über künstliche Gerbmittel von G. Grasser.

Künstliche organische Pigmentfarben und ihre Anwendungsgebiete von C. A. Curtis[1]). Unter Pigmentfarben versteht der Verfasser unlösliche Farbstoffe, die, mit einem Bindemittel vermischt, angewendet werden. Er unterscheidet weiter zwischen an-

[1]) Verlag von Julius Springer, Berlin 1929. Preis gebunden RM 24.—

organischen und organischen Pigmentfarben, von denen die letzteren entweder als unlösliche Pigmentfarbstoffe oder als Farblacke, die erst aus löslichen Farbstoffen erzeugt werden, zur Anwendung kommen. Im ersten Abschnitt des Buches wird ein kurzer Überblick über die Herstellung der in Betracht kommenden Farbstoffe gegeben; es folgt dann eine Besprechung der Anwendungsgebiete, von denen wir nur so wichtige Industriezweige, wie die Herstellung von Buntpapier, Tapeten, Linoleum usw., sowie das ganze graphische Gewerbe nennen. Im dritten Abschnitt wird die Patentliteratur angegeben. Hieran schliessen sich Betrachtungen über die Echtheitseigenschaften, ein kurzes analytisches Kapitel und eine Tabelle der in der Pigmentfarbenindustrie verwendeten Teerfarbstoffe.

Synthetische Edelsteine von F. Krauss[1]). Nach einer kurzen Übersicht über die Bedeutung und die Eigenschaften der Edelsteine im allgemeinen werden die Versuche zur Darstellung von Edelsteinen eingehend beschrieben. Auf 5 Seiten werden dann die Untersuchung der synthetischen Edelsteine und ihre Unterscheidungsmerkmale gegenüber Natursteinen behandelt, wobei sich der Verfasser auf Diamant, Rubin und Saphir beschränkt.

Der Schwefelkohlenstoff, seine Eigenschaften, Herstellung und Verwendung von O. Kausch[2]). Veranlassung zum vorliegenden Buch ist die zunehmende Verwendung des Schwefelkohlenstoffes in der chemischen Technik gewesen. In den einleitenden Kapiteln werden die Eigenschaften und Reaktionen, der Nachweis und die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes beschrieben, wobei sehr eingehende Literaturangaben gemacht wurden. Es folgt dann eine Zusammenstellung aller Arbeiten über die Herstellung des Schwefelkohlenstoffes nach den verschiedenen Verfahren unter Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur. Nach Angaben über die Reinigung des Schwefelkohlenstoffes wird seine Verwendung in der Industrie besprochen. Schliesslich folgen noch Angaben über die Reinigung von Leuchtgas und anderen Gasen von Schwefelkohlenstoff. Ein über 30 Seiten umfassendes Literatur- und Patentverzeichnis bildet den Abschluss der überaus sorgfältigen Arbeit.

Neue Wege zur Wassersterilisierung (Katadyn) von G. A. Krause[3]). Den Inhalt des 20 Seiten umfassenden Heftes bildet eine Beschreibung der Herstellung und Verwendung von besonders fein verteiltem metallischen Silber. Durch Versuche ist es dem Verfasser gelungen, die optimale desinfizierende Wirkung zu erreichen und ein Sterilisationsverfahren auszuarbeiten, das namentlich für die Wassersterilisation von grosser Wichtigkeit werden wird.

---

[1]) Verlag von Georg Stilke, Berlin 1929. Preis gebunden RM 6.50. — [2]) Verlag von Julius Springer, Berlin 1929. Preis gebunden RM 32.—. — [3]) Verlag von J. F. Bergmann, München 1928. Preis geheftet RM 1.20.

Die Rolle der cyklischen Aminosäureanhydride in der neueren Strukturchemie der Proteine von E. Klarmann[1]). Die Aufgabe des vorliegenden Buches ist eine Darstellung der neueren Fortschritte in der Strukturbestimmung der Proteine. Wenn es sich auch im wesentlichen um eine für organische Chemiker bestimmte Arbeit handelt, so enthält das Heft doch manche auch für den Analytiker, insbesondere für Nahrungsmittelchemiker interessante Angaben bei Beschreibung der Wege, auf denen die einzelnen Spaltungsprodukte ermittelt worden sind. L. Fresenius.

Halogenzahlen und verwandte Kennzahlen bei Ölen. H. Toms[2]) hat in 2 Arbeiten sich mit den unlöslichen Bromiden des Leinöls (und einiger anderer trocknender Öle) befasst.

Er stellte fest, dass die unlöslichen Bromide von Leinöl mindestens 2 verschiedene Bestandteile enthielten, davon der schwerer lösliche das Linoldilinolenbromglycerid ist.

Ganz kurz nach der erstgenannten Arbeit erschien im Analyst ein Referat über eine Arbeit von A. Eibner und K. Schmidinger[3]), die fast gleiche Ergebnisse zeitigte.

H. Toms hat die unlöslichen Bromide durch längeres Auskochen mit Essigäther gereinigt. Da die Möglichkeit behauptet wurde, dass bei dieser Reinigung durch doppelte Umsetzung nicht das erwartete Glycerid, sondern der Äthyläther der Bromfettsäuren erhalten worden sei, hat Toms (mit Erfolg!) versucht, darüber endgültige Entscheidung zu schaffen.

Das Hexabromäthylstearat schmilzt bei 152,5° [E. Erdmann und F. Bedford[4])]; das vermutete Bromglycerid von Toms, mit Essigäther gereinigt, schmolz bei 153°; nach Eibner und Schmidingers Angaben mit Tetralin gereinigt bei 156°. Toms bestätigt diese Angabe.

Die prozentualen Gehalte beider Körper an Kohlenstoff, Wasserstoff und Brom sind so wenig verschieden, dass aus der Elementaranalyse kein überzeugender Schluss auf das Vorliegen des einen oder anderen Stoffes gezogen werden kann.

Ein anderer Weg führte zum Ziele:

Das durch Bromieren von Leinöl gewonnene Bromid wurde 2 mal unter Zusatz von Tierkohle aus Essigäther umkrystallisiert, dann 1 mal nach Eibner und Schmidinger aus einer Mischung von Tetralin und Aceton (das Bromid wurde in etwa der 20fachen Menge Tetralin gelöst, die Lösung aufgekocht, nach kurzem Abkühlen mit Aceton versetzt,

[1]) Verlag von Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1929. (Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung. Neue Folge, Heft 7.) Preis geheftet RM 9.—. — [2]) Analyst **49**, 77 (1924) und **51**, 387 (1926). — [3]) Chem. Umschau d. Fette, Öle u. s. w. **30**, 293 (1923), Analyst **49**, 245 (1924); durch Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs. u. Genussm. **50**, 399 (1925). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 1324 (1909).

bis eben Trübung eintrat und erhitzt bis zur völligen Klärung; beim Erkalten fiel das Hexabromid verhältnismäßig rein in sehr feinen Krystallen aus, die abgesaugt, erst mit Aceton, dann mit Äther gewaschen und getrocknet wurden). Das erhaltene Produkt schmolz bei 155—156°, bei der 4. Krystallisation und den folgenden war der Schmelzpunkt (korr.) konstant 156°.

Um den Äthylester der Hexabromstearinsäure sicher zu erhalten, wurde das Gemisch der gesamten Leinölsäuren hergestellt, in Ätherlösung bromiert; die Bromfettsäuren wurden 2mal aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle und 1 mal aus Benzol umkrystallisiert; die erhaltenen Krystalle wurden jeweils gut mit Äther gewaschen; der Schmelzpunkt dieser Hexabromstearinsäure war 185° (korr.). Sie wurde einige Stunden mit dem 20 bis 30 fachen ihres Gewichts an Thionylchlorid ($SOCl_2$), S. P. 78°, erhitzt, überschüssiges Thionylchlorid wurde abdestilliert, die letzten Spuren davon wurden bei 15 *mm* Druck und 100° verjagt bis zum konstanten Gewicht (Zweck dieser Behandlung?). Der Rückstand wurde 2 Stunden lang am Rückflusskühler mit absolutem, über metallischem Calcium destillierten Alkohol gekocht; aus der heiss filtrierten Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten das Äthylhexabromstearat aus in einer Ausbeute von etwa 10% der angewendeten Fettsäuren, in befriedigender Reinheit und mit einem Schmelzpunkt von 152,5°, der beim Umkrystallisieren unverändert blieb.

Sowohl der Schmelzpunkt des Bromglycerids, wie auch der des Äthylbromstearats waren absolut scharf; beim Mischen beider Produkte ergab die Schmelzpunktbestimmung — ganz unscharf — 146 bis 150°, ein Beweis für die Verschiedenheit beider Substanzen.

Auch bei selbsthergestelltem Perillaöl (durch den Handel nicht erhältlich) wurde ein Bromidniederschlag von etwa 33% Ausbeute erhalten, der, nach angegebenem Verfahren gereinigt, scharf bei 156° schmolz; gemischt mit gleicher Menge des Leinölbromids blieb der Schmelzpunkt unverändert! Die Hexabromide der Glyceride des Leinöls und des Perillaöls sind demnach absolut identisch (Gesamtausbeute an Perillaöl aus Perillasaat durch Extraktion weniger als 10%).

Toms erwähnt, dass K. H. Bauer[1]) die Bromprodukte der Fettsäuren des Perillaöls — Schmelzpunkt 179 bis 181° — hergestellt und sie mit den entsprechenden Bromiden der Fettsäuren von Leinöl identifiziert hat (Reinigung der Bromide mit Xylol).

Auch beim Candlenussöl konnte H. Toms Bromide in 21% Ausbeute — auf das Öl berechnet — erhalten, die identisch mit den Leinölbromiden waren; ebenso wurden aus den zu diesem Zwecke gewonnenen Fettsäuren die Säurebromide gewonnen (Ausbeute 25% vom verwendeten Öl), die ebenfalls mit denen des Leinöls identisch waren.

Ebenso erwiesen sich die entsprechenden Bromverbindungen des Öls des Samens vom Paragummibaum mit denen des Leinöls gleich.

---

[1]) Chem. Umschau d. Fette, Öle u. s. w. **31**, 33 (1924).

Hier wurden auf das angewendete Öl berechnet nur 3 % Bromglyceride, aus 20 *g* Öl nur 2 *g* Säurebromide erhalten.

Mit den in grösserer Menge gewonnenen Glyceridbromiden aus Leinöl wurden noch folgende Versuche angestellt:

Durch Kochen der Substanz mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in absolutem Alkohol während 2 Stunden wurde keine Umsetzung oder Zersetzung erreicht; auch wässrige Kalilauge wirkte nicht ein.

48 %ige Bromwasserstoffsäure spaltete das Bromglycerid auf; doch konnte als Spaltprodukt nur Hexabromstearinsäure nachgewiesen werden, keine Tetrabromstearinsäure.

Toms stellte sich deshalb aus Mohnöl, wie aus Soyaöl reine Tetrabromstearinsäure her (Smp. 115° korr.), mischte einmal diese mit der Hexabromstearinsäure (1 Mol. der ersten und 2 Mol. der letzteren), kochte 2 Stunden mit der Bromwasserstoffsäure und konnte auch hier aus den Reaktionsprodukten keine Tetrabromstearinsäure isolieren; ebenso ging es bei gleicher Behandlung der reinen Tetrabromstearinsäure, die nicht mehr nachweisbar war, indem daraus eine zähe, kaum in Petroläther, Aceton oder Benzin lösliche Masse entstand. Dass also in den Spaltprodukten die Tetrabromstearinsäure nicht nachweisbar ist, auch wenn sie ursprünglich ganz allein vorhanden war, beweist, dass die Unmöglichkeit des Nachweises in den Spaltprodukten nicht ihre Abwesenheit in der Ursubstanz bedeutet.

W. H. Smith und J. B. Tuttle[1]) haben über die Jodzahl (J. Hanuš) von Leinöl und Petroleumölen eine Studie veröffentlicht; sie vergleichen den Verlauf der Reaktion bei gewöhnlichem, gekochten und „gebrannten" Leinöl, indem sie bei gleichem Volumen der jeweils verwendeten Hanušlösung die Ölmengen, bei gleichen Ölmengen die Jodlösung, bezw. deren Menge und endlich die Einwirkungszeiten variierten. (Anstelle der ursprünglichen Jodzahlmethode Hanuš verwendeten sie die von F. W. Hunt[2]) vorgeschlagene Ausführungsweise dieser Methode.) Aus den durch Tabellen und Kurven belegten Ergebnissen sei kurz mitgeteilt, dass übereinstimmende, bezw. vergleichbare Ergebnisse nur erhalten werden, wenn man die Vorschrift genau befolgt: setzt man zu steigenden Ölmengen die gleiche Jodmenge, so fällt bei den drei Leinölarten die Jodzahl ohne Ausnahme; unterhalb einer bestimmten Ölmenge werden die Werte konstant. Bei Verwendung von 25 *ccm* Jodlösung ist diese Grenze 0,2 *g* (bei rohem und gekochtem Leinöl), bezw. 0,1 *g* (bei gebranntem Leinöl).

In den ersten 5 Minuten wird das Jod zunächst nur sehr langsam aufgenommen; nach 15 Minuten ist die Absorption fast immer beendet: die Verfasser empfehlen deshalb eine halbstündige Einwirkungsdauer.

Bei dem Versuch, in gleicher Weise auch Petrolöle zu untersuchen, wurden bei grossem Jodüberschuss keine übereinstimmenden Zahlen

[1]) Journ. Ind. Eng. Chem. **6**, 994 (1914). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 454 (1902).

erhalten; bei sinkendem Jodüberschuss kommt man zu immer gleichmäßigeren Werten. Die Verfasser empfehlen hier die Verwendung von 1 *g* Öl auf 25 *ccm* Jodlösung. M. Klassert.

Zur Analyse von Insekten- bezw. Schädlingsvertilgungsmitteln geben M. François und Laure Seguin[1]) einige genauere Vorschriften, die sich aber nur auf die Untersuchung trockener Produkte, und zwar auf Mischungen mit Naphthalin, Naphthalin und Campher, blaues Strychninpulver und vergiftetes rotgefärbtes Getreide beziehen.

Naphthalin kommt meistens mit unwirksamen Stoffen wie Eisenoxyd, Kochsalz, Natriumsulfat, Tripelerde und Talk gemischt als gefärbtes Pulver in den Handel, bei Verwendung eines Pflanzenpulvers handelt es sich dabei meistenteils um Lavendelpulver. Bei der Prüfung muss versucht werden, das Naphthalin zu isolieren und dann zu identifizieren. Zur Isolierung werden ungefähr 10 *g* der Substanz in ein trockenes Reagensglas von etwa 20 *cm* Länge gebracht; auf die Substanz wird ein Pfropfen aus weichem Asbest geschoben. Das Reagensglas wird sodann mit einem Wattestopfen verschlossen und bis zur Höhe des Asbeststopfens in ein tiefes Sandbad gestellt und langsam erhitzt. Nach vollständiger Abkühlung wird das Sublimat auf einen Bogen Papier gebracht, wobei durch den Asbest das Herausfallen der nicht flüchtigen Bestandteile verhindert wird. Das sublimierte Naphthalin zeigt unter dem Mikroskop parallel gestreifte Rhomben, während p-Dichlorbenzol unter gleichen Bedingungen rechtwinklige Tafeln zeigt. Mit Pikrinsäure gibt Naphthalin eine äquimolekulare Doppelverbindung, die bei der Sublimation sehr lange Prismen bildet, deren Grundlinie perpendikulär zur Kante steht, und die einen Schmelzpunkt von 149° besitzt. Mit Ammoniak zersetzt sich Naphthalin, welches sowieso zu den schwerlöslichen Stoffen gehört, nicht, während Pikrinsäure sich mit demselben verbindet. Der Schmelzpunkt des Naphthalins beträgt 79° und der Siedepunkt desselben 220°, beide können leicht mit dem Sublimat bestimmt werden.

Naphthalin und Campher. Mischungen dieser beiden Substanzen gehören zu den am stärksten wirkenden Mitteln und lassen sich durch den charakteristischen Geruch erkennen. Zur Trennung und möglichst quantitativen Bestimmung beider Bestandteile wurden Versuche angestellt, wobei bei Naturcampher die Polarisation gute Dienste leistete. So ergab eine Mischung gleicher Teile beider Substanzen in einer Lösung von 10 *g* in 100 *ccm* Alkohol im 200 *mm*-Rohr eine Drehung von + 4°8′. Die Drehung des Camphers betrug in einer Lösung von 1 *g* in 100 *ccm* Alkohol im 200 *mm*-Rohr 51′1. So ergab sich, dass sich nach der Formel

$$\frac{248'}{51'1} = 4{,}85\ g$$

[1]) Ann. falsific. **21**, 204 (1928).

der Gehalt an Campher annähernd bestimmen lässt. Bei Verwendung von künstlichem Campher fand sich im β-Naphthol ein gutes Mittel, um denselben zu erkennen und zu bestimmen, da dasselbe mit dem Campher eine dickflüssige Masse bildet, während Naphthalin von demselben nicht angegriffen wird. 10 *g* einer Mischung von Naphthalin und Campher wurden in einem Glasmörser mit 5 *g* β-Naphthol verrieben, wobei sich sofort Naphtholcampher bildete. Nach einer Stunde Stehen, jedoch nicht später, wurde die Mischung mit Hilfe eines kleinen Kartenblattes in einen mit Asbest gestopften und gewogenen Gooch-Tiegel gebracht und abgesaugt. Nachdem aller Naphtholcampher abgesaugt war, wurde die Saugflasche gewechselt und das im Tiegel verbliebene Naphthalin zuerst mit 50 *ccm* 5%iger Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen, im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen. Der in der ersten Flasche befindliche Naphtholcampher wurde durch Zusatz von 50 *ccm* 5%iger Natronlauge zerstört, wobei das Naphthol in Lösung geht, während der Campher sich abscheidet, welcher auf einem zweiten Gooch-Tiegel wie vorher das Naphthalin gesammelt, durch Auswaschen mit Wasser von der Lauge und den Resten des Naphthols befreit und im Vakuumexsiccator getrocknet wurde. Auf diese Weise wurden aus einer Mischung von je 5 *g* Naphthalin und Campher beide Substanzen quantitativ zurückerhalten.

Blaues Strychninpulver dient hauptsächlich zur Vertilgung von Maulwürfen und ist mit mehr oder weniger grossen Mengen Methylenblau versetzt, welches bei der Prüfung auf Alkaloide sehr störend wirkt, deren Reaktionen ja hauptsächlich Farbreaktionen sind. Soll auf Arsen geprüft werden, so wird die organische Substanz mit Salpetersäure zerstört, dagegen muss bei der Untersuchung auf Strychnin das Methylenblau vorher entfernt werden, was am besten mit Kaliumjodid geschieht, mit welchem es eine unlösliche Verbindung (Tetramethylenthioninjodhydrat) bildet. Zu dem Zwecke bringt man 10 *g* des Pulvers auf ein glattes Filter, setzt dasselbe mit dem Trichter auf einen 50 *ccm* fassenden Messcylinder und gibt langsam, Tropfen für Tropfen solange Wasser auf das Pulver, bis 30 *ccm* durchfiltriert sind. In dem Filtrat werden 15 *g* Kaliumjodid unter Umrühren mit einem Glasstab gelöst, wobei die Flüssigkeit gut gekühlt wird, dabei scheidet sich das Tetramethylenthioninjodhydrat ab, worauf sofort filtriert wird. Auf diese Weise wird ein fast farbloses Filtrat erhalten, aus welchem man die letzten Reste des Methylenblaus dadurch entfernen kann, dass man einige Seidenfäden hinzugibt, gut durchschüttelt und 24 Stunden stehen lässt. Die Prüfung auf Strychnin kann nun so ausgeführt werden, dass man einige Tropfen der Flüssigkeit mit einen Tropfen des Reagenses nach G. Bouchardat (Kaliumjodid-Mercurat und -Bismutat) versetzt, wobei sich bei Gegenwart von Strychnin ein Niederschlag bildet. Um einen ungefähren Anhaltspunkt für den Gehalt an Strychnin zu erhalten, kann man die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch machen und mit Chloro-

form ausschütteln, die vereinigten Auszüge in eine gewogene Glasschale filtrieren und nach dem Verdunsten des Chloroforms und Trocknen wägen. Im Rückstand kann das Strychnin entweder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder durch die Reaktion nach K. F. Mandelin[1]) nachgewiesen werden, dessen Reagens aus einer Lösung von 1 *g* Natriummetavanadat in 100 *ccm* konz. Schwefelsäure besteht. Werden einige Krystalle des Rückstandes mit 4—5 Tropfen dieses Reagenses in einer Porzellanschale verrieben, so tritt bei Gegenwart von Strychnin eine violette Färbung auf, die sich lange hält und bei Zugabe von 10 *ccm* Wasser eine rosa Lösung gibt, deren Farbton 24 Stunden bestehen bleibt. Zur Trennung von Strychnin und Brucin, die auf der Unlöslichkeit des ersteren in absolutem Alkohol beruht, wird der Rückstand des in absolutem Alkohol Löslichen mit konz. Schwefelsäure und Kaliumnitrat geprüft (blutrote Färbung), oder der Rückstand der Chloroformausschüttelungen wird 10 Minuten mit Salpetersäure behandelt, wobei Strychnin nicht angegriffen wird, während Brucin dadurch in ein in Kalilauge lösliches Phenolderivat übergeführt wird.

Rotes Getreide (Gerste, Hafer), welches mit Strychnin imprägniert ist, wird zur Ermittlung des Strychnins am zweckmäßigsten als ganze Körner mit verdünnter Schwefelsäure (2 *g* konz. Säure in 200 *ccm* Wasser) ausgezogen, was am besten derart geschieht, dass 10 *g* des Getreides in einem konischen Glase mit der Säure übergossen und 24 Stunden ausgezogen werden. Dann wird die Schwefelsäure durch einen Wattebausch vorsichtig abgegossen; die zurückbleibenden Körner werden noch ein zweites Mal mit der Schwefelsäure 12 Stunden ausgezogen. Die vereinigten Auszüge lässt man absitzen, filtriert, macht sie ammoniakalisch und schüttelt sie 3 mal mit 30 *ccm* Chloroform aus. Die vereinigten und filtrierten Chloroformauszüge lässt man in einer gewogenen Krystallisierschale verdunsten; man trocknet und wägt den Rückstand und berechnet daraus das Strychnin als Sulfat mit 5 Mol. Krystallwasser. W. Dehio.

Untersuchung von Handelssaccharin und Trennung von Saccharin und Benzoesäure. Zur Bestimmung der Parasäure (p-Sulfamidobenzoesäure), die im Handelssaccharin häufig als Verunreinigung vorkommt, hat O. Beyer[2]) die beiden allgemein üblichen Bestimmungsmethoden, die Methode des Reichsgesundheitsamtes[3]) und die Methode von R. Hefelmann[4]) mit einander verglichen und gleichzeitig die zur Ausführung der Bestimmung notwendige Menge Saccharin festgestellt. Die Methode des Reichsgesundheitsamtes gibt demnach genauere Resultate, doch sind dieselben erst befriedigend, wenn bei einem Gehalt von 1% Parasäure an eine Einwage von 10 *g* Saccharin benutzt wird.

Zur Zersetzung von 10 *g* Saccharin wandte Beyer 20 *ccm* 25%ige Salzsäure an.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **23**, 235 (1884). — [2]) Chem. Ztg. **47**, 744 (1923). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **62**, 158 (1923). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **36**, 532 (1897).

H. Droop Richmond und Ch. A. Hill[1]) haben in zwei Arbeiten die Untersuchungsmethoden für Handelssaccharin näher besprochen, da die Arzneibücher von England, Frankreich und den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika keine genauen Prüfungsvorschriften geben[2]). In der ersten Arbeit beschäftigen sie sich hauptsächlich mit den Methoden zur quantitativen Bestimmung des o-Benzoesäuresulfimids aus dem durch saure Hydrolyse daraus freiwerdenden Ammoniak. Nach ihren Versuchen gibt die Methode von E. E. Reid[3]) genaue Resultate, ist aber nach ihrer Ansicht zu umständlich. Die von Ch. Proctor[4]) vorgeschlagenen Methoden sind nicht scharf genug präzisiert und geben daher leicht zu niedrige Werte. Wenn bei der Hydrolyse die Dauer der Erwärmung auf 4 Stunden ausgedehnt und dabei 1,5 n-Salzsäure angewendet wird, erhält man übereinstimmende Resultate. Die von G. Testoni[5]) vorgeschlagene $^3/_4$stündige Hydrolyse mit 5 n-Salzsäure im Autoklaven wird als zu umständlich verworfen. Ebenso finden Droop Richmond und Hill, dass die Hydrolyse mit Schwefelsäure (Methode Hefelmann) nicht so gute Resultate gibt, als die mit Salzsäure arbeitenden Methoden. Zum Schluss geben sie eine Methode[6]) an, die schnell ausführbar ist und gute Resultate gibt.

In ihrer zweiten Arbeit geben H. Droop Richmond und Ch. A. Hill einen allgemeinen Gang für die Prüfung an.

Bei der Bestimmung der Feuchtigkeit, die durch Trocknen bei 105—110° durchgeführt wird, ist darauf zu achten, dass wiederholt angefeuchtetes und wieder getrocknetes Saccharin wohl infolge von Hydrolyse durch eigene Säurewirkung an Gewicht zunimmt.

Die Mineralstoffe werden entweder durch Sublimation bestimmt, indem durch mäßiges Erhitzen (zu starkes Erhitzen führt zur Bildung von schwer verbrennbarer Kohle) das Saccharin absublimiert und der etwa verbleibende Rest verascht wird, oder die Substanz wird in trocknem Aceton gelöst, wobei die anorganischen Bestandteile zurückbleiben.

Zur Bestimmung von Parasaccharin hat Proctor[4]) zwei Methoden angegeben, von denen die eine auf der Differenz zwischen dem Gehalt an Benzoesäuresulfimid und der Gesamtsäure beruht, während die zweite in der Extraktion der hydrolysierten Saccharinlösung mit Äther und der Titration der Säure im Extrakt besteht. Die Verfasser haben nun gefunden, dass sich dazu Äthylacetat besser eignet als Äther und schlagen daher Äthylacetat vor, die Zahl der Extraktionen erhöhen sie auf 5.

Ein Gehalt an o-Sulfaminobenzoesäure lässt sich nur durch deren grössere Löslichkeit in Wasser feststellen.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 246 T (1918) und **38**, 8 T (1919); vergl. diese Ztschrft. **62**, 158 (1923). — [2]) Das D. A. B. 6 gibt Prüfungsvorschriften aber nur für Saccharinnatrium. — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **39**, 526 (1900). — [4]) Journ. of Chem. Soc. (London) **87**, 242 (1905). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **18**, 577 (1909). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **62**, 159 (1923).

Zum Nachweis von o-Toluolsulfonamid werden 1 *g* Substanz und 0,5 *g* Natriumbicarbonat in 5 *ccm* Wasser gelöst, wobei etwa vorhandenes o-Toluolsulfonamid ungelöst zurückbleibt.

Von Schwermetallsalzen lässt sich Blei am besten in der Weise nachweisen, dass man 2,5 *g* Saccharin in 25 *ccm* Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und kocht, dann 3—4 Tropfen 0,1 n-Thiosulfatlösung zusetzt, nochmals aufkocht und abkühlen lässt. Darauf wird 1 *ccm* Kaliumcyanidlösung hinzugegeben, die Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht, auf 50 *ccm* verdünnt und nach Zugabe von 1 *ccm* Natriumsulfidlösung mit einer ebenso behandelten Lösung von Bleiacetat verglichen. Zur Bestimmung von Arsen verbrennt man 0,25 *g* Saccharin mit 0,25 *g* MgO und 0,5 *g* Natriumbicarbonat, gibt die Asche nach dem Erkalten in 15 *ccm* 10%iger Schwefelsäure, fügt 5 *ccm* 10%ige Kaliumpyrosulfitlösung hinzu und füllt nach Wegkochen der schwefligen Säure die Lösung mit 10%iger Schwefelsäure auf 30 *ccm* auf. Aus dieser Lösung lässt sich das Arsen elektrolytisch mit Bleikathoden abscheiden.

Ammoniak, von dem meistens nicht mehr als 0,01% im Handelssaccharin vorhanden ist, lässt sich leicht durch Nesslers Reagens nachweisen.

Fremde organische Stoffe werden durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und die dabei eintretende Bräunung derselben nachgewiesen.

Die Süsskraft wird durch Vergleich einer Lösung von 0,1 *g* Saccharin und 0,05 *g* Natriumbicarbonat in 1 *l* Wasser mit einer 5%igen Zuckerlösung festgestellt.

Die im französischen Codex vorgeschlagene Probe zur Identifizierung mit Resorcin und Schwefelsäure halten die Verfasser nicht für einwandfrei und charakteristisch für Saccharin, da die Orthosäure dieselbe ebenso gibt und gleichfalls Amide, wenn dieselben auch schwächere Fluorescenzen zeigen.

Den Schmelzpunkt geben die Verfasser mit 229° an, doch ist derselbe nach ihrer Ansicht nicht genau, da er durch Feuchtigkeit und Verunreinigungen zu sehr beeinflusst wird.

Im Gegensatz dazu hat Ph. V. Mc Kie[1]) bei der Prüfung von Saccharin sich gerade mit der Bestimmung des Schmelzpunktes und der Einwirkung der verschiedenen Verunreinigungen auf denselben beschäftigt. Nach seiner Ansicht kommen als hauptsächlichste Verunreinigungen dabei p-Sulfamidobenzoesäure, o-Sulfamidobenzoesäure, o- und p- Toluolsulfonamid, Toluol-2,4-disulfonamid und Toluol-2,4-disulfosäure in Betracht. Nach der von ihm aufgestellten Kurventafel hat Saccharin je nach dem Gehalt an Verunreinigungen folgende Schmelzpunkte:

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **40**, 150 T (1921).

p-Sulfamidobenzoesäure		o-Sulfamidobenzoesäure		o-Toluolsulfonamid	
%	°	%	°	%	°
10	219,0	10	223,0	5	221,5
15	217,5	25	221,0	10	218,5
20	216,0	35	216,5	20	213,5
		40	214,0		

Dagegen ist der Schmelzpunkt des reinen Saccharins nach Mc Kie 227°. Sodann dient ihm die Löslichkeit des Saccharins in Bicarbonatlösung zur Erkennung von Verunreinigungen, da Saccharin darin völlig löslich ist, während p-Toluolsulfonamid und Toluol-2,4-disulfonamid hierin unlöslich sind. Versetzt man das pulverisierte Saccharin tropfenweise solange mit 6—8%iger Bicarbonatlösung, bis kein Aufbrausen mehr eintritt und filtriert nach einigen Stunden Stehen, so erhält man eine Lösung, in welcher noch o- und p-Sulfamidobenzoesäure gelöst sein können. Durch Zusatz einer starken Säure fällt das Saccharin aus, welches abfiltriert wird und nach dem Trocknen meist einen Schmelzpunkt von 224° zeigt. Das erhaltene Saccharin wird jetzt in einer äquivalenten Bicarbonatlösung gelöst. die Lösung mit heissem Wasser (etwa 20 Raumteile auf 1 Teil Saccharin) verdünnt und dann die etwa 80° heisse Lösung mit 5%iger Salzäure im Überschuss von 30—50% versetzt und 6 Stunden langsam abkühlen gelassen; dabei scheidet sich das Saccharin in glänzenden Krystallen ab, die nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 227—227.5° besitzen. Endlich bespricht Mc Kie noch die verschiedenen Methoden der sauren Hydrolyse, bei der die Parasäure nicht hydrolysiert wird und weist dabei auch auf die oben erwähnten Arbeiten von Droop Richmond und Hill und deren Vorschlag zur Bestimmung der Parasäure hin.

Zur Frage der Trennung von Saccharin und Benzoesäure, welche oft zusammen in Nahrungsmitteln vorkommen, macht E. Schowalter[1]) darauf aufmerksam, dass Saccharin ebenso wie Benzoesäure die Reaktion von E. Mohler[2]) sowohl in der Ausführung von C. v. d. Heide und Fr. Jacob[3]), als auch in der Modifikation von J. Großfeld[4]) gibt und es daher beim gemeinsamen Vorkommen beider Substanzen nebeneinander durchaus notwendig ist, dieselben zu trennen. Da beide Substanzen schon bei 130—140° sublimieren, war eine Trennung auf diesem Wege ausgeschlossen; es galt daher ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, welches eine möglichst quantitative Trennung gestattet. Bei den daraufhin gerichteten Versuchen ergab es sich nun, dass das Saccharin sowohl als Natriumsalz wie auch als

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **38**, 185 (1919). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **36**, 202 (1907). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **53**, 458 (1914). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **55**, 295 (1916).

Anhydrid in Tetrachlorkohlenstoff praktisch unlöslich ist (ungefähr 1 : 63000), während dagegen die Benzoesäure sich in demselben im Verhältnis von 1 : 31,1 löst, wobei der Tetrachlorkohlenstoff noch den grossen Vorteil besitzt, Mineralsäuren und Milchsäure überhaupt nicht und Essigsäure nur in Spuren aufzunehmen. Aus den Erfahrungen, die Schowalter bei seinen Versuchen gemacht hat, ergab sich dann folgender Weg als der beste:

Etwa 50 *ccm* der zu untersuchenden Flüssigkeit werden wie gewöhnlich zur Ermittelung der Benzoesäure nach C. v. d. Heide und W. Lohmann[1]) behandelt, wobei jedoch die mit Permanganat oxydierte und angesäuerte Flüssigkeit mindestens sechsmal mit dem gleichen Volumen Äther auszuschütteln ist, um alles Saccharin in denselben überzuführen. Hierbei empfiehlt es sich, nach der dritten Ausschüttelung die durch das Nachspülen stark verdünnte Flüssigkeit zu neutralisieren, wieder einzudampfen, und dann nach erneutem Ansäuern derselben mit den Ausschüttelungen fortzufahren. Die vereinigten und gewaschenen Ätherauszüge werden sodann vorsichtig abgedunstet; der verbleibende Rückstand wird, falls keine Essigsäure vorhanden ist, direkt mit Tetrachlorkohlenstoff verrieben, andernfalls lässt sich die Essigsäure leicht entweder durch Trocknen im Exsiccator oder bei grösseren Mengen durch Trocknen im Vakuumexsiccator über Alkalihydroxyd entfernen, wobei man, wenn der grösste Teil verdunstet ist, den Rest mit einigen Tropfen Äther möglichst an den Schalenwandungen verteilt und sofort evakuiert. Wird diese Behandlung etwa alle $^1/_2$ Stunde wiederholt, so ist in verhältnismäßig kurzer Zeit kein Essigsäuregeruch mehr zu spüren. Nun wird der trockne Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff verrieben, die Lösung vom Ungelösten abfiltriert und im Filtrat, welches nur die Benzoesäure enthält, dieselbe maßanalytisch bestimmt, da beim Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs zu grosse Verluste an Benzoesäure eintreten würden. Zur maßanalytischen Bestimmung wird das Filtrat mit neutralem Alkohol oder Methylalkohol versetzt und mit gegen Benzoesäure eingestellter 0,05 n-Lauge mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Soll in der titrierten Tetrachlorkohlenstofflösung noch die Benzoesäure identifiziert werden, so ist die neutralisierte Lösung zur Trockne zu bringen, der Rückstand einige Male zur Entfernung des Phenolphthaleins, welches auch die Mohlersche Reaktion gibt, mit Äther zu extrahieren und dann mit ihm die genannte Reaktion auszuführen. Der in Tetrachlorkohlenstoff ungelöst verbliebene Rest wird endlich entweder nach M. Klostermann und K. Scholta[2]) auf Saccharin geprüft, oder dasselbe wird in ihm in wässerig-alkoholischer Lösung gleichfalls mit 0,05 n-Lauge titriert und so sein Gehalt festgestellt.

Bei der Bestimmung beider Substanzen ist ferner zu beachten, dass jede Entfärbung der Flüssigkeiten mit Tierkohle zu vermeiden ist,

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 112 (1928). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 113 (1928).

da Schowalter feststellen konnte, dass sowohl Benzoesäure wie auch Saccharin durch dieselbe nahezu völlig zurückgehalten werden, sowie ferner, dass Saccharin, wenn zur Bestimmung wegen Materialmangels stark sauere Flüssigkeiten wie Destillationsrückstände oder Rückstände von der Bestimmung flüchtiger Säuren benutzt werden, durch Erhitzen mit anorganischen oder organischen Säuren eine Umlagerung in o-sulfobenzoesaures Ammon erfährt, welches in Äther sehr wenig löslich ist (etwa 1 : 10—12 000); in solchen Fällen kann das Saccharin leicht der Feststellung entgehen. W. Dehio.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Literatur. Die Reagenzien und Reaktionen des Deutschen Arzneibuches 6. Ausgabe von H. Harms[1]). Das vorliegende Buch, das natürlich in erster Linie für Apotheker bestimmt ist, wird auch dem analytischen Chemiker in vielen Fällen willkommen sein. Es enthält eine vollständige Beschreibung aller im neuen Arzneibuch vorkommenden Reagenzien und ihrer Verwendung. Der Verfasser hat eine Fülle von kritischen und ergänzenden Bemerkungen eingeflochten. L. Fresenius.

Zum Nachweis kleiner Mengen von Cyan in Carbo medicinalis empfiehlt P. W. Danckwortt[2]) folgende, von G. Lockemann[3]) angegebene Methode: Die Substanz wird in einem Reagensrohr oder Kolben mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Ein Stück Fliesspapier von etwa Quadratdecimetergrösse faltet man zu einem etwa $2^1/_2$ *cm* breiten Streifen zusammen. Man tränkt die Mitte dieses Streifens auf der einen Seite mit einigen Tropfen Natron- oder Kalilauge, legt diese Stelle an die Öffnung des Reagensrohres und biegt die beiden Streifenenden nach unten um, so dass die Öffnung des Reagensrohres durch das Papier verschlossen ist. Wird nun das Reagensrohr erhitzt, so entwickelt sich bei Gegenwart von Cyaniden Blausäure, die mit den Wasserdämpfen nach oben steigt und von dem Alkali des Papierstreifens aufgenommen wird. Nach einigem Kochen nimmt man den Streifen ab, kehrt die untere Seite nach oben, bringt auf die behandelte Stelle einige Tropfen einer sehr verdünnten Ferrosulfatlösung (0,25—0,5%ig) und lässt den Papierstreifen einige Minuten an der Luft liegen. Der grünliche Niederschlag des Ferrohydroxyds bräunt sich dabei oberflächlich durch Oxydation zu Ferrihydroxyd. Das lässt sich durch einiges Hin- und Herschwenken des Streifens noch beschleunigen. Schliesslich wird der Reaktionsfleck mit einigen Tropfen starker Salzsäure versetzt. Waren Cyanide zugegen, so erscheint dann das charakteristische Berlinerblau als schwächerer oder stärkerer Fleck. E. Schubert.

[1]) Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin 1928. Preis gebunden RM 15.—. — [2]) Apoth. Ztg. **42**, 1262 (1927). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **52**, 694 (1913).

Eine Farbenreaktion des Morphins, bei der man als Reagens Wasserstoffsuperoxydlösung und konzentrierte Schwefelsäure verwendet, wird nach Lad. Ekkert[1]) wie folgt ausgeführt: Löst man etwa 0,01 *g* salzsaures Morphin in 2 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure und schichtet auf die Lösung etwa 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung, so entsteht an der Berührungszone der Flüssigkeiten in kurzer Zeit ein aufwärts gelbbrauner, abwärts lebhaft smaragdgrüner Farbenring. Bei vorsichtigem Schwenken färbt sich die obere Flüssigkeit gelb, während die untere smaragdgrün wird. Schütteln bewirkt Gelbfärbung.

Salzsaures Methylmorphin, Äthylmorphin und Apomorphin verhalten sich wie Morphin. Andere Alkaloide des Opiums geben diese Reaktion nicht. In der schwefelsauren, blutroten Lösung des Thebains, der farblosen Lösung des Papaverins, sowie Kotarnins, der violetten Lösung des Kryptopins, der rosenroten Lösung des Laudamins, der gelbroten des Narceins und gelben des Narkotins entstehen nur braune, rotbraune, granatbraune bis dunkelbraune Farbenringe.

Die beschriebene Reaktion ist ziemlich empfindlich, mit 1—2 *mg* Morphin ist die Färbung noch sicher erkennbar. E. Schubert.

Die Bestimmung von Quecksilber in Quecksilberoxyd- und Präzipitatsalben nach Uvel Allport[2]) wird wie folgt ausgeführt: 0,5 *g* gelbe oder 1,0 *g* rote Quecksilberoxydsalbe werden in ein trockenes Becherglas von 250 *ccm* Inhalt eingewogen, mit 100 *ccm* einer Mischung von 18,0 *g* Benzol, 2,0 *g* Eisessig und 5,0 *g* 90%igem Alkohol übergossen und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt. In die klare Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach etwa 10 Minuten ist das Quecksilber als Sulfid quantitativ in körniger Form ausgefallen; dieses wird in einem Gooch tiegel abgesaugt, mit heissem Benzol, dann mit Alkohol nachgewaschen, bei 120° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Das erhaltene Gewicht des Quecksilbersulfids, mit 0,0309 multipliziert, ergibt das vorhandene Quecksilberoxyd.

Die obige Bestimmung ist auf weisse Präzipitatsalbe anwendbar, wenn sie in geeigneter Weise abgeändert wird: Etwa 2,5 *g* der 5%igen oder 1,5 *g* der 10%igen Präzipitatsalbe werden in das 250 *ccm* fassende Becherglas eingewogen und unter Erwärmen auf 70° auf dem Wasserbad in 100 *ccm* einer Mischung von 9,0 *g* Benzol, 10,0 *g* Eisessig und 1,0 *g* 90%igem Alkohol gelöst. Aus der klaren Lösung wird dann wie oben das Quecksilber als Sulfid gefällt und gewogen. Die erhaltene Menge HgS, mit 1,0835 multipliziert, ergibt die zu bestimmende Menge Quecksilberpräzipitat. E. Schubert.

Über die quantitative Bestimmung des Strychnins als Silicowolframat berichten E. Stuber und B. Kljatschkina[3]). Die

[1]) Pharm. Zentralhalle **69**, 198 (1928). — [2]) Quarterly Journ. of Pharm. **1**, Nr. 1 (1928); durch Pharm. Zentralhalle **69**, 745 (1928). — [3]) Arch. der Pharm. **266**, 33 (1928).

Verfasser gingen von einer Vorschrift von A. Azodian[1]), die Bestimmung der Alkaloide in der Brechnuss betreffend, aus und fanden, dass die nach dieser Vorschrift ausgeführten Bestimmungen viel zu hohe Resultate ergeben. Offenbar ist der von Azodian angegebene Faktor (0,498) zu gross. Da die Brechnuss zwei Alkaloide enthält, Strychnin und Brucin, deren Molekulargewichte 334 und 394 sind, so verlangen sie bei der Umrechnung des Glührückstandes auf Alkaloid verschiedene Faktoren. Die Untersuchungen von Stuber und Kljatschkina beschränkten sich auf die Bestimmung des Strychnins; sie stellten sich die Aufgabe, den richtigen Analysenfaktor für Strychnin zu finden. Das Ergebnis ihrer Versuche ist das folgende:

1. Strychninsilicowolframat hat eine durchaus konstante Zusammensetzung.

2. Bei einem grossen Überschuss an Reagens und in stark saurer Lösung wird überschüssige Silicowolframsäure von dem Niederschlage mitgerissen; dieselbe lässt sich aber durch gründliches Auswaschen wieder entfernen, ohne dass Strychninsilicowolframat in Lösung geht.

3. Das Strychninsilicowolframat ist praktisch unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure.

4. Der Faktor zur Berechnung des Strychnins ist 0,422.

Der von den Autoren gefundene Faktor entspricht keinem einfachen stöchiometrischen Verhältnis zwischen Strychnin und Silicoduodecimwolframsäure; auf ein Molekül komplexe Säure kommen 3,6 Moleküle Strychnin. Es kommt dies daher, dass die Verfasser das Gewicht des Glührückstandes mit dem Strychningehalt der Einwage vergleichen, nicht mit dem Strychnin im Niederschlag selbst. Letztere Menge ist etwas kleiner, weil ein wenig Strychnin in Lösung bleibt. Im Niederschlage selbst ist das Molekularverhältnis offenbar $1 : 3^1/_2$. Der diesem Verhältnisse entsprechende Faktor 0,411 ist aber zum Berechnen der Analysen weniger bequem als der von den Verfassern angegebene empirische, weil er Korrekturen für Löslichkeit usw. nötig macht.

Für die Ausführung der Bestimmung wird folgender Arbeitsgang empfohlen:

Zu der Lösung, die etwa 0,15 *g* Strychnin in etwa 80 *ccm* Flüssigkeit enthält, gibt man 10 *ccm* 10%ige Salpetersäure und 8—10 *ccm* einer 10%igen Lösung von Silicowolframsäure, erwärmt 15—20 Minuten auf dem Wasserbade, prüft auf Vollständigkeit der Fällung und lässt etwa 18 Stunden stehen. Der gut abgesetzte Niederschlag wird durch ein aschefreies Filter oder einen Quarz-Gooch tiegel filtriert, mit angesäuertem Wasser bis zum Verschwinden der Reaktion auf Silicowolframsäure (mit Strychninlösung) ausgewaschen, getrocknet, langsam verascht und schwach geglüht. Der Glührückstand soll gelb oder grünlichgelb sein, nicht grün, sonst muss mit Salpetersäure oxydiert werden. F. Stadlmayr.

[1]) Schweiz. Wochenschrft. f. Chem. u. Pharm. **51**, 761 (1913).

Über die Wertbestimmung des Podophyllins berichten R. Eder und W. Schneiter[1]). Das Podophyllin verdankt seine Wirkung nicht, wie früher angenommen wurde, einem Alkaloid, sondern dem Podophyllotoxin. Die verschiedenen, zur Wertbestimmung des Podophyllins vorgeschlagenen Verfahren laufen darauf hinaus, das Podophyllotoxin als solches zu isolieren und seine Menge festzustellen [A. Kremel[2]), Pharm. Nederland IV.[3]) und W. M. Jenkins[4])] oder es in das Pikropodophyllin überzuführen und als solches zu wägen [H. M. Gordin und C. G. Merrel[5]), J. C. Umney[6])]. Eder und Schneiter haben diese Verfahren nachgeprüft und fanden in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von H. Tanzen[7]) die Methode der Pharm. Ned. IV. für die zweckmäßigste; sie beschränkten daher ihre Untersuchungen auf eine eventuelle Verbesserung dieser Wertbestimmungsmethode und geben auf Grund ihrer Untersuchungen folgende Vorschrift zur Bestimmung des Gehaltes von Podophyllotoxin in Podophyllin.

Etwa 0,5 *g* (genau gewogen) fein gepulvertes Podophyllin werden in einem Glasstöpselfläschchen mit 15 *ccm* (genau gemessen) Chloroform während $^1/_2$ Stunde öfters geschüttelt. Von der abfiltrierten Lösung werden 10 *ccm* (genau gemessen) in einen tarierten, 100 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben gegossen, in welchem sich 50 *g* Petroläther befinden. Der entstehende Niederschlag wird nach dem Absitzenlassen auf einem lufttrocken tarierten, glatten Filter von 8 *cm* Durchmesser gesammelt. Kölbchen mit Filter und Niederschlag werden mit 20 *ccm* Petroläther nachgewaschen, dann beide während einer Stunde bei etwa 70° getrocknet und nach einstündigem offenen Stehen im Waagenschrank gewogen. Der Rückstand, der $^2/_3$ der verwendeten Podophyllinmenge entspricht, soll nicht weniger als 40% betragen.

F. Stadlmayr.

Über die Wertbestimmung der Quecksilberoxycyanid- und Quecksilbercyanidpastillen berichten E. Schulek und A. Stasiak[8]). Von E. Schulek[9]) wurde ein Verfahren angegeben, mittels dessen Cyanide und Thiocyanate jodometrisch bestimmt werden können. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass Cyanide und Thiocyanate in saurer Lösung mit dem im Überschusse zugefügten Bromwasser Bromcyan bilden. Der Überschuss an Brom kann mit Phenollösung entfernt werden, worauf das Bromcyan jodometrisch bestimmt werden kann.

$$1.\quad HCN + Br_2 = HBr + BrCN$$
$$2.\quad BrCN + 2\,J' = CN' + Br' + J_2.$$

[1]) Pharm. Acta Helvetiae **1**, 15 (1926). — [2]) Pharm. Post **22**, 105 (1889); vergl. diese Ztschrft. **29**, 732 (1890). — [3]) Apoth. Ztg. **21**, 1072 (1906). — [4]) Journ. Ind. Eng. Chem. **6**, 671 (1914); durch Chem. Zentrbl. **85**, II, 1126 (1914). — [5]) Proceedings of the American Pharm. Association 1902, 3435. — [6]) Chem. and Drugg. 1911; durch Pharm. Ztg. **56**, 756 (1911). — [7]) Arch. der Pharm. **254**, 44 (1916). — [8]) Arch. der Pharm. **266**, 638 (1928). — [9]) Diese Ztschrft. **62**, 337 (1923).

R. Lang[1]) hat das Verfahren auf seine Richtigkeit geprüft und auch für die Bestimmung der Cyanide in Gegenwart von Quecksilbersalzen als brauchbar gefunden, obwohl die Reaktion 1 bei Gegenwart von Quecksilbersalzen langsamer verläuft. Schulek und Stasiak fanden nun, dass die Reaktion 1 in Anwesenheit der erwähnten Salze durch Zugabe von Kaliumbromid oder Natriumchlorid beschleunigt und somit das Verfahren auch für die Bestimmung des Cyangehaltes des Quecksilbercyanids und Quecksilberoxycyanids verwendet werden kann. Auf Grund dieser Beobachtung gestaltet sich die Bestimmung des Cyangehaltes in Quecksilbercyanid und Quecksilberoxycyanid wie folgt:

Aus der fein zerriebenen Substanz bereitet man eine 0,1 %ige Lösung. Bei manchen Tabletten gelingt das klare Auflösen erst nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure. Zur Bestimmung benutzt man Anteile von je 10 *ccm* dieser Lösung. In einer Glasstöpselflasche von etwa 100 *ccm* Inhalt versetzt man die zu untersuchende Lösung mit 5 *ccm* 20 %iger Phosphorsäure und fügt 1 *ccm* gesättigtes Bromwasser zu. Nach 5 Minuten streut man 1,0 *g* Kaliumbromid oder Natriumchlorid in die Lösung. Diese Zeit genügt vollkommen, um den Farbstoff, welcher zur Färbung der Pastillen benutzt wurde, zu zerstören. Wenn kein Farbstoff zu zerstören ist, so kann man das Kaliumbromid oder Natriumchlorid, ohne 5 Minuten zu warten, in die Lösung streuen. Nach 5—10 Minuten gibt man 3 *ccm* Wasser, dann 1—2 *ccm* 5 %ige Phenollösung in die gelbe Flüssigkeit, um den Bromüberschuss zu entfernen, schüttelt gut durch und gibt etwa 0,5 *g* Kaliumjodid zu. Nach 10 bis 15 Minuten titriert man das ausgeschiedene Jod unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator mit 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung. 1 *ccm* 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung = 0,00013005 *g* CN. Nach Angabe der Autoren fallen die Bestimmungen, mit 0,1 n-Lösung etwas zu niedrig aus, so dass das Arbeiten mit 0,01 n-Lösung vorzuziehen ist. F. Stadlmayr.

Über die Wertbestimmung der Saponindrogen berichten L. Kofler und Ph. A. Adam[2]). Einwandfreie chemische Methoden zur quantitativen Bestimmung des Saponingehaltes von Drogen stehen derzeit nicht zur Verfügung. Wiederholt wurden die Verfahren, die zur Gewinnung von Saponinen aus pflanzlichen Drogen dienen, für quantitative Bestimmungen herangezogen. Namentlich galt früher die Baritmethode als geeignet zur quantitativen Saponinbestimmung und auch die sogenannte Magnesia- und die Bleimethode wurden verwendet. Von mehreren Autoren wurde die Unbrauchbarkeit dieser Methoden für die quantitative Saponinbestimmung dargetan. Bei der Wertbestimmung von Drogen für praktische Zwecke ist es nun aber nicht notwendig, den absoluten Prozentgehalt einer Droge an Saponin zu ermitteln, sondern es genügt, das relative Verhältnis verschiedener Proben derselben Droge zu bestimmen. Da die Wertbestimmung von Saponindrogen

[1]) Diese Ztschrft. **67**, 1 (1925/26). — [2]) Arch. der Pharm. **265**, 624 (1927).

sich auf chemischem oder physikalischem Wege nicht durchführen lässt, ist man auf biologische Methoden angewiesen. R. Kobert zog die von ihm entdeckte Hämolysewirkung der Saponine zur Wertbestimmung von Saponindrogen heran. Nach R. Kobert gibt der hämolytische Index die Verdünnung an, in der eine Saponinlösung oder ein Drogenauszug eben noch imstande ist, eine bestimmte Menge roter Blutkörperchen aufzulösen. Bei Versuchen von Kofler und Adam waren die Resultate, welche nach der Kobertschen Vorschrift gewonnen waren, nicht übereinstimmend mit den nach den Angaben von W. Brandt[1]) gewonnenen Werten. Aber auch dann, wenn man sich an eine der beiden Vorschriften hält, sind oft beträchtliche Unterschiede in den zu verschiedenen Zeiten mit ein und derselben Droge erhaltenen Werten wahrnehmbar. Kofler und Adam untersuchten verschiedene Blutarten in bezug auf Resistenz gegen Saponinhämolyse, ferner den Einfluss der Wasserstoff-Ionenkonzentration, den Einfluss der Korngrösse der Droge und schliesslich den Einfluss der Temperatur bei der Extraktion. Bezüglich der Einzelheiten dieser wertvollen Untersuchungen wird auf die Originalabhandlung verwiesen, in der auch die Ausführung der Wertbestimmung genau beschrieben ist. An dieser Stelle sollen nur die wichtigsten Punkte, die bei der Ausführung der Wertbestimmung von Saponindrogen zu beachten sind, wiedergegeben werden.

Untereinander vergleichbar sind nur Werte, die mit derselben Blutart durch Korrektur mit einem Testobjekt gewonnen werden.

Da die Reaktion der Flüssigkeit von unmittelbarem Einfluss auf die Höhe des hämolytischen Index ist, muss zur Erzielung gleichmäßiger Resultate stets bei derselben Wasserstoff-Ionenkonzentration gearbeitet werden. Es ist zweckmäßig, zur Extraktion der Droge und zur Herstellung der Blutaufschwemmung eine 0,9%ige Kochsalzlösung mit mol./30 Phosphatgemisch von $p_H = 7{,}4$ zu verwenden.

Da die Korngrösse der zu untersuchenden Droge von wesentlichem Einfluss ist, wird für die Bestimmung des hämolytischen Index Verwendung von mittelfeinem Pulver, Sieb Nr. 5, empfohlen.

Die Herstellung der Drogenauszüge geschieht durch $^1/_2$stündiges Erwärmen auf dem kochenden Wasserbad. Nur bei Radix Sarsaparillae sollen die Auszüge durch sechsstündige Extraktion bei Zimmertemperatur hergestellt werden. Methyl- und Äthylalkohol sind als Extraktionsmittel für die Bereitung der Lösungen zum Hämolyseversuch ungeeignet.

F. Stadlmayr.

Über die rhodanometrische Gehaltsbestimmung von Sublimatpastillen berichten E. Rupp und F. Lewy[2]). Die Rhodanmethode ist auf Sublimat nicht direkt anwendbar, da dieses infolge anormal niedrigen Ionisierungsgrades nur unvollkommen mit Alkalirhodanid reagiert. Daher

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **66**, 300 (1925). — [2]) Apoth. Ztg. **43**, 1251 (1928).

hatten E. Rupp und L. Krauss[1]) den Umweg beschritten, das Quecksilber mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd metallisch abzuscheiden und zur Titration in Salpetersäure zu lösen. Dieses Verfahren ist für Sublimatpastillen nicht gut anwendbar, weil in gefärbten oder nicht ganz klaren Lösungen das Quecksilber sich meistens nur zu einer Anzahl von Kleinkügelchen konglomeriert, die sich nicht so bequem und sicher abspülen lassen wie ein grösserer Quecksilbertropfen. Als einfacher Ausweg erwies sich nun die Zugabe eines Zinkkorns, mit dem sich das Quecksilber alsbald zu einem zusammenhängenden, gut waschbaren Amalgamklümpchen vereinigt.

Ausführung: Zwei Sublimatpastillen von je 1 *g* oder eine Pastille von 2 *g* Sollgewicht löst man zu 100 *ccm* in Wasser auf. 25 *ccm* der Lösung lässt man unter Umschwenken in einen Titrierbecher fliessen, der 20 *ccm* 3 %iges Wasserstoffsuperoxyd und 30 bis 35 Tropfen Natronlauge (15 %ig) enthält. Nun bewegt man den Becher über kleiner Flamme so lange hin und her, bis das Quecksilberoxyd zu schwerem Quecksilberschlamm zusammengesunken und die Lösung farblos klar ist. Hierauf säuert man mit 15 *ccm* Salzsäure (25 %ig) an und erwärmt den schräg gehaltenen Kolben wieder so lange, bis alles Quecksilber zu glänzenden Kügelchen zusammengelaufen ist. Erst dann setzt man ein linsengrosses Zinkkorn oder ein 0,5 *cm* langes Stückchen Zinkdraht zu und befördert durch Rütteln des geneigt gehaltenen Kolbens die Amalgambildung. Nötigenfalls wird über der Flamme noch etwas nachgewärmt. Hierauf giesst man die Säurelösung ab und spült das Metallklümpchen mehrmals, d. h. bis zur Chlorfreiheit, mit Wasser. Nach dem letzten Abgiessen löst man in 10 *ccm* starker chlorfreier Salpetersäure (D 1,4), verdünnt mit etwa 25 *ccm* Wasser und versetzt zur Entfernung von Stickoxyden tropfenweise mit 0,5- bis 1 %iger Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rötung. Nachdem man mit einem Körnchen Ferrosulfat wieder entfärbt hat, wird mit 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung auf rostbraun titriert. (Eisenalaun als Indikator; 1 *ccm* 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung = 0,01357 *g* $HgCl_2$.) F. Stadlmayr.

Über die Bestimmung des Santoningehaltes in Herba Artemisiae und in santoninhaltigen Harzen berichtet H. Vogtherr[2]). Der Verfasser hatte vielfach Untersuchungen durchzuführen über den Gehalt an Santonin im Kraut verschiedener Artemisiaarten, sowie in harzartigen Produkten, die aus der Fabrikation kamen und aus alkoholischen, bezw. wässrig-alkalischen Auszügen stammten. Dabei kam der Verfasser nach dem üblichen Verfahren von G. Fromme[3]) nicht zum Ziel. Um den Gehalt im Artemisiakraut zu ermitteln, brauchte er allerdings nur die anfangs in Arbeit genommenen Mengen zu vergrössern. Statt 13 *g* mittelfein gepulverte Zittwerblüten wurden 50 *g* gepulvertes Herba

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 2015 (1902); vergl. diese Ztschrft. **46**, 439 (1907). — [2]) Arch. der Pharm. **264**, 324 (1926). — [3]) Jahresbericht von Caesar und Loretz S. 40 (1912); vergl. diese Ztschrft. **67**, 475 (1925/26).

Artemisiae in Arbeit genommen, in einer Flasche mit Glasstöpsel mit 500 *ccm* Chloroform übergossen und sonst verfahren, wie es Fromme schildert.

Ganz anders gestaltete sich die Untersuchung der im Betrieb anfallenden harzähnlichen Stoffe. Wenn man diese nach dem Frommeschen Verfahren bearbeitet, dann erhält man aus der Barithydratlösung neben Santonin regelmäßig eine verhältnismäßig grosse Menge von öligen und harzigen Produkten, die eine reine Abscheidung des Santonins unmöglich machen. Vogtherr gelang es, auch in diesen Fällen die Reinigung des Santonins durchzuführen, wenn die Chloroformausschüttelung der angesäuerten Barithydratlösung vor dem Filtrieren und Abdestillieren mit einer dünnen Natronlauge geschüttelt wurde. Die Natronlauge nahm jene störenden Beimengungen vollkommen aus dem Chloroform heraus, ohne dabei ins Gewicht fallende Mengen von Santonin der Chloroformlösung zu entziehen, wenn man bestimmte Konzentrationen einhält. Diese Erscheinung überrascht bei dem Säurecharakter des Santonins, aber Vogtherr hat sich durch Versuche, die er mit Chloroformlösungen des reinen Santonins anstellte, von der Richtigkeit dieser Beobachtung überzeugt. Vogtherr empfiehlt für die Untersuchung santoninhaltiger Harze folgende Modifikation der Frommeschen Methode.

10 *g* der eventuell vorgetrockneten, fein gepulverten Droge (Sieb V) werden mit 50 *ccm* heissem Wasser übergossen und mit 10 *ccm* (eventuell mehr, bis deutlich sauer) 25%iger Salzsäure angesäuert und einige Minuten auf 80 bis 100° gehalten. Die Harze steigen an die Oberfläche und werden nach vollständigem [1]) Erkalten im Mörser fein zerrieben und mit obiger Fällflüssigkeit in einen Schütteltrichter gespült; die Reibschale wird zweimal mit 20 *ccm* Wasser gut nachgewaschen und dann dreimal mit je 50 *ccm* Chloroform je 2 Minuten lang ausgeschüttelt, wobei jedesmal das frische Chloroform zum Ausspülen der Reibschale benutzt wird. Die vereinigten Chloroformauszüge werden mit 50 *ccm* etwa 1,5%iger Natronlauge 2 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt; man lässt sie sich gut absetzen. Nach dem Abtrennen der wässrigen Flüssigkeit wird die Chloroformlösung nochmals mit 50 *ccm* Wasser durchgeschüttelt. Die eventuell unter Zuhilfenahme von etwas Natriumsulfat geklärte und filtrierte Chloroformlösung wird bis auf etwa 10 *ccm* abdestilliert und der Rückstand mit 100 *ccm* 5%iger Barithydratlösung übergossen. Das noch vorhandene Chloroform wird hierauf auf dem Wasserbade langsam verjagt, wobei das Harz an die Oberfläche der Lösung steigt. Danach wird stärker erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Chloroform riecht. Jetzt wird durch ein glattes, angefeuchtetes Filter von etwa 6 *cm* Durchmesser in einen 200 *ccm* fassenden Kolben filtriert; Kolben und Filter werden

[1]) Wichtig! da bei unvollständiger Abkühlung beim Ausschütteln der Chloroformlösung mit 1,5%iger Natronlauge Emulsionsbildungen beobachtet werden.

zweimal mit 10 *ccm* heissem Wasser nachgespült und nach Zusatz von 5 *ccm* 25%iger Salzsäure einige Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt. Die nur noch lauwarme Flüssigkeit wird in einen Schütteltrichter gebracht und dreimal mit je 20 *ccm* Chloroform 2 Minuten lang kräftig geschüttelt, wobei man den Fällungskolben jedesmal mit dem Chloroform ausspült. Das klar abgesetzte Chloroform wird durch ein doppeltes glattes Filter in einen mit einem Filter von 6 *cm* Durchmesser gewogenen 100 *ccm*-Kolben filtriert, wobei das Filter durch die jeweils nachfolgende Ausschüttelung gewaschen wird. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wird der Rückstand auf dem Wasserbade unter Ausblasen mit einem kleinen Gebläse vollständig vom Chloroform befreit und unter Erwärmen in genau 7,5 *g* absolutem Alkohol gelöst und mit genau 42,5 *g* heissem Wasser verdünnt. (Falls sich hier ausser der Trübung ölige oder harzige Produkte zeigen, muss die Flüssigkeit nochmals durch ein Filter von 6 *cm* Durchmesser filtriert werden; da dann Kolben und Filter noch zweimal mit je 10 *ccm* Waschflüssigkeit [3 *g* abs. Alkohol und 17 *g* Wasser] nachgewaschen werden müssen, sind am Schluss nicht 0,034, sondern 0,044 *g* Santonin zur Anrechnung der in Lösung gebliebenen Mengen zuzuzählen. Dieser Sonderfall tritt nur dann ein, wenn die 50 *ccm* 1,5%iger Natronlauge zur Lösung der Harzsäuren aus der Chloroformlösung nicht ausreichten; bei der Kontrollanalyse ist dann die Konzentration der Natronlauge zu verdoppeln.) — Man lässt die trübe Flüssigkeit genau 24 Stunden krystallisieren und filtriert durch das obenerwähnte, mitgewogene Filter. Darauf wäscht man zweimal mit je 10 *ccm* eines Gemisches von 3 *g* abs. Alkohol und 17 *g* Wasser nach. Dem gewogenen Santonin sind zur Anrechnung der in Lösung gebliebenen Mengen 0,034 *g* zuzuzählen. F. Stadlmayr.

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS R. FRESENIUS
L. FRESENIUS

SIEBENUNDSIEBZIGSTER BAND

NAMEN- UND SACHVERZEICHNIS

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1929

Namenverzeichnis.

Abderhalden, E. Physiologisch-chemische Forschungen über Eiweißstoffe 380. — Spaltung der Eiweißkörper 475.

Abderhalden, E. und Ebstein, E. Prolingehalt von Eihäuten und Hühnereiern 465.

Adam, Ph. A. siehe Kofler, L.

Adam, W. B. Bestimmung des Tanningehaltes von Kakao 233.

Adams, E. Q. Verbesserungen von Einzelheiten an Büretten 53.

Alber, H. siehe Emich, F.

Alfthan, K. Bestimmung kleiner Mengen freien Chlors mit Dimethyl-para - phenylen - diamin - hydro - chlorid 378.

Allen, E. T. und Johnston, J. Fällung des Eisens mit Ammoniak 303.

Allport, U. Bestimmung von Quecksilber in Quecksilberoxyd- und Präzipitatsalben 393.

Alt, A. siehe Tillmans, J.

Amberger, K. Einwirkung von Blausäure auf Obst und Gemüse und ihre quantitative Bestimmung 234. — Zur Alkoholbestimmung mittels Destillation 310.

Amy, L. siehe Bayle, E.

Andrews, J. W. Bestimmung des Gehaltes von elementarem Bor 68.

Andrews, L. W. Maßanalytische Sulfatbestimmung 208.

Arnd, Th. Bestimmung des Nitrat- und Nitrit-Stickstoffs 313.

Arragon, Ch. Unterscheidung des amerikanischen Petroleums vom russischen 43.

Asahina, Nakao, Tsukamoto und Nakahashi. Schmelzpunkttabelle der organischen Verbindungen 451.

Aston, F. W. Atomgewicht des Cäsiums 220.

Astruc, H. und Chevalier, G. Bestimmung des Salpeterstickstoffs in Nitraten 315.

Auerbach, E. B. Gasdruckregler 57.

Australian Commonwealth Engineering Standards Association. Bestimmung des Schwefels in mit Molybdän, Wolfram oder Kupfer legierten Stählen 270.

Azodian, A. Bestimmung der Alkaloide in der Brechnuss 394.

Bach, H. und Uthe, H. Über die Bestimmung des Phenolgehaltes in Gaswässern (Ammoniakwässern) und Abwässern von den Kokereinebenprodukten 194.

Bäurle, A. siehe Stollenwerk, W.

Baeyer, A. Einwirkung von Natriumsulfid auf Chlorarsine 285.

Baganz, G. Automatischer Farbumschlagprüfer 61.

Bahrdt, A. Volumetrische Bestimmung von Sulfaten im Wasser 374.

Bailey, C. H. Backfähigkeit des Mehles 229.

Bailly, O. Bestimmung des Adrenalins 158.

Mc Bain, J. W. und Bakr, A. M. Sorptionswaage 52.

Baines, H. Bestimmung aller drei Halogenide nebeneinander 153.

Bakr, A. M. siehe Mc Bain, J. W.

Balarew, D. Temperaturhöhe für die Umwandlung von sekundärem Natriumorthophosphat in Pyrophosphat 15.

Bamberger, E. Diphenyl-carbazid und Diphenyl-carbazon als Reagenzien 344.

Bamberger, E., Padova, R. und Ormerod, E. Darstellung von Diphenyl-carbazid und Diphenyl-carbazon 346.

Bang, I. Bestimmung organischer Stoffe durch Chromsäureoxydation 69.

Bardach, Fr. Nachweis von Mangan 368.

Barger, G. Colorimetrische Bestimmung des Adrenalins 156.

Barker, M. F. siehe Fox, J. J.
Barsch, H. Fettbestimmung in Milch- und Sahnebonbons 233.
Bass, L. W. siehe Baudisch, O.
Bassett jr., H. Fällung eines sekundären Phosphats mit einem Erdalkalichlorid 101.
Baudisch, O. Bestimmung von Nitrit neben Nitrat 316. — Gelbfärbung frisch bereiteter farbloser Blutlaugensalzlösungen durch Belichtung 349. — Violettfärbung des Ferrocyankaliums durch Nitrosobenzol 351.
Baudisch, O. und Bass, L. W. Gelbfärbung frisch bereiteter farbloser Blutlaugensalzlösungen durch Belichtung 349.
Bauer, K. H. Bromprodukte der Fettsäuren des Perillaöls 383.
Bauer, O. und Deiss, E. Schwefelbestimmung in Wolfram. Vanadin und Molybdänstahlproben 269.
Baulieu jr., W. E. Technische Schnellbestimmung von Phosphor in Bronze 65.
Baum, F. Bestimmung von Propionsäure in Essigsäure 225. — Bestimmung von Verunreinigung von Essigsäureanhydrid 226.
Baxter, G. P. und Butler, A. Q. Atomgewicht des Titans 221.
Baxter, G. P. und Starkweather, H. W. Atomgewichte von Neon und Argon 218.
Bayle, E. und Amy, L. Spektroskopie mit sehr geringen Substanzmengen 131.
Beckurts, H. Titration von Mangan mit Kaliumpermanganat 407.
Bedford, F. siehe Erdmann, E.
Beer, P. siehe Fajans, K.
Benedict, W. Gasdruckregler 57.
Benveguin, L. Sublimationsvorrichtung 48.
Berg, R. und Teitelbaum, M. Bestimmung grösserer Selenmengen 365.
Berl, E. siehe Lunge, G.
Bernardi, A. Schmelzpunkt des Citronellaldimethons 253.
Berthelot, M. Gleichgewichtsbedingungen der Barium- und Calciumphosphate 106.
Beyer, O. Untersuchung von Handelssaccharin und Trennung von Saccharin und Benzoesäure 387.
Bible, C. M. Pipetten für die Benutzung in der Kaliindustrie 53.
Biemond, A. G. Anwendung des Weta-Materials im Laboratorium 455.
Biltz, H. Diphenyl-carbazid, bezw. carbazon als Reagens auf Quecksilber und Magnesium 345.
Biltz, M. und Ziegert, H. Messungen der Radioaktivität des schweren Kaliums 218.
Blanck, E. Bodenlehre 312. — Siehe Haselhoff, E.
Blüh, O. und Stark, N. Die Adsorption 451.
Bobranski, B. siehe Sucharda, E.
Bobtelsky, M. und Malkowa-Janowski, Frau. Trennung und Bestimmung von wenig Kalk neben viel Magnesia 460.
Böhm, R. Diphenyl-carbazid, bezw. carbazon als Reagens auf Quecksilber und Magnesium 345.
Boenicke, E. Konzentration einer gesättigten wässrigen Methonlösung bei verschiedenen Temperaturen 247.
de Boer, J. H. Nachweis von Ortho-, Pyro- und Metaphosphat nebeneinander, auch in Gegenwart von Natriumfluorid 66.
Bösche, H. Nachweis geringer Mengen von Mangan im Roheisen und in Eisenlegierungen 371.
Boëtius. Filtriervorrichtung zum Absaugen kleiner Niederschlagsmengen 50.
Böttger, W. Diphenyl-carbazid, bezw. carbazon als Reagens auf Quecksilber und Magnesium 345.
Bollen, W. B. Benutzung von Spritzflaschen mit ätzenden Flüssigkeiten 53.
Bongartz, J. Unlöslichkeit der Bariumortho- und -pyrophosphate 94. — Titration der Orthophosphorsäure 94.
Borries, G. Bestimmung der Saccharose 79.
Boss, A. E. und Hopkins, B. S. Atomgewicht des Erbiums 220.

Bradfield, A. E. siehe Orton, K. J. P.
Bradt, W. E. und Lyons, R. E. Bestimmung des Selens in organischen (halogenfreien) Substanzen 366.
Brady, F. B. siehe Peattie, H. L.
von Brasche, G. Methonverbindungen aus Aldehydoxy- und Aldehydketopropionsäuren 256. — Siehe auch Vorländer, D. Methon als Aldehydreagens 241.
Brause, G. Über die geringe Empfindlichkeit des Arsennachweises mit Natriumhypophosphitlösung bei Eisenpräparaten des D.A.B.6. 319.
Bray, G. T. und Major, F. Bestimmung von Fett in Casein 469.
Brégeat. Absorption von Äther-, Alkohol-, Benzoldämpfen aus Gasen 192.
Brintzinger, H. Beiträge zur Kenntnis der Dialyse 150.
Brodhun, E. siehe Lummer, O.
Brösse, W. siehe Jander, G.
Brown, B. Bohren von Löchern in Glas 59.
Browne, F.L. Analyse von Handelscasein 470.
Bruhns, G. Präzisionsbürette 52. — Entwicklung und Anwendung von Siedesteinchen und Siedestäben 60.
Brunngässer, K. siehe Hahn, Fr.L.
van Brunt, C. Gasdichtes Verbindungsstück für rotierende Laboratoriumsapparate 58.
Buehrer, Th. F. und Schupp jr., O. E. Anwendungsmöglichkeit der Reaktionen zwischen elementarem Phosphor und Kaliumjodat zur volumetrischen Bestimmung von Phosphor 67.
Bürker, Kompensationscolorimeter 458.
Butler, A. Q. siehe Baxter, G. P.

Cady, L. C. siehe Cone, W. H.
Calcott, W. S. siehe English, F. L.
Calcott, W. S., English, F. L. und Wilbur, O. C. Analyse des Essigsäureanhydrids 227.
Cannon, W. B. siehe Folin, O.
Carlson, H. Kühlerkonstruktion 47.
Carruthers, G. H., Interferometertypen 134.
Cavalier, J. Zersetzbarkeit des $Ag_2H_2P_2O_7$ mit Wasser 87.
Caven, R. M. Bestimmung von Spuren Chlorid 154.
Cazeneuve, P. und Moreau. Darstellung von Diphenylcarbazid und Diphenyl-carbazon 346.
Cedivoda, F. siehe Ditz, H.
Chapin, R. M. Einwirkung von Bicarbonat auf Tetrathionat 403.
Charnass, D. siehe v. Fürth, O.
Chatman, A. Ch. Nucleinsäure und ihre analytische Untersuchung 467.
Chevalier, G. siehe Astruc, H.
Chick, O. Bestimmung aller drei Halogenide nebeneinander 153.
Chikano, M. Maßanalytische Mikromethode zur Adrenalinbestimmung 159.
Christensen, O. T. Bildung komplexer Manganioxalate 367.
Claisen, L. Darstellung von Malonaldehyd 259.
Clark, A. H. Abänderungen von Extraktionsapparaten 50.
Clarke, H. T. und Rahrs, E. J. Tropfenfraktionierkolonne für Laboratoriumszwecke 47.
Classen, A. Titration von Mangan mit Kaliumpermanganat 407, 419.
Clauser, R. siehe Ditz, H.
Clemoux, C. A. siehe Gooch, F. A.
Clerici, E. Bestimmung der Refraktion kleiner Flüssigkeitsmengen 133.
Coats, H. P. siehe Kiehl, S. J.
Cohn, G. Synthetische Farbstoffe 380.
Cohn, R. Untersuchung von Trinkbranntweinen 309.
Cone, W. H. und Cady, L. C. Über das Verhalten von Diphenylamin gegen Ferro- und Ferricyan-Ionen 113.
Cordier, V. Die chemische Zeichensprache einst und jetzt 452.
Cotonio, Margherita siehe Friedemann, Theodore, E.
Crossley, A. W. und Le Sueur, H. R. Anhydrid des Methons 247.
Crowell, R. D. Bestimmung von Essig-, Propion- und Buttersäure 227.

Curtis, C. A. Künstliche organische Pigmentfarben und ihre Anwendungsgebiete 380.

Dammer, O. Temperaturhöhe für die Umwandlung von sekundärem Natriumorthophosphat in Pyrophosphat 15.
Danckwortt, P. W. Nachweis von kleinen Mengen von Cyan in Carbo medicinalis 392.
Danckwortt, P. W. und Siebler, G. Die bromometrische Bestimmung der Kresole 197, 201.
Danner, E. W. siehe Gooch, F. A.
Dargatz, A. Extraktionsapparat nach Twisselmann mit automatischer Rückgewinnung des Lösungsmittels 48.
Davis, J. G. Sorbitdibenzal, Eigenschaften 445.
Debray, H. Fällung von Kupferortho- und -pyrophosphat 89.
Deiß, E. Reduktion von Permanganat durch arsenige Säure bei Gegenwart von Zinksulfat und Zinkoxyd 434. — Siehe auch Bauer, O.
Dell, E. Reaktion des Hydroresorcins mit Isatin 268.
Denis, W. siehe Folin, O.
Deutsche Atomgewichtskommission. Atomgewichte für 1929. 217.
Dick, J. Neue Wege in der analytischen Chemie. Schnellbestimmung verschiedener Elemente nach ihrem Ausfällen nach den Vorschriften klassischer Methoden. I. Mitteilung 352.
Ditz, H. Über die bromometrische Bestimmung des Phenols und der Kresole 186. — Trocknung der Gesamtphenole 190. — Über die quantitative Entfernung des Wassers aus bei der Untersuchung phenolhaltiger Produkte abgeschiedenen Phenolgemischen 191.
Ditz, H. und Cedivoda, F. Über das Verhalten des Phenols und der isomeren Kresole gegen Brom mit Rücksicht auf deren quantitative Bestimmung in ihren Gemischen 186. — Bestimmung von Metakresol in Kresolgemischen 187. — Reindarstellung eines Phenolgemisches 199.
Ditz, H. und Clauser, R. Analyse des Lysols 187.
Doerell, E. G. Knochen, Leim und Gelatine 380.
Donau, J. Bestimmung der Krystallform des Schwefels 283. — Oxydation der Sulfide, Sulfite oder Thiosulfate zu Sulfaten 284.
Druce, J. G. F. Diphenylamin als Indikator 112.
Dubský, J. V. und Okáč, A. Reaktionen der Farbstoffe mit salpetriger Säure 308.
Duckett, J. siehe Patterson, W. H.
Dunn, J. T. Bestimmung sehr kleiner Mengen von Jodiden in jodiertem Salz 152.
Duparc, L. und Rogovine, E. Indikator zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure 67.
Dureuil, E. Aufnahme von Funken- und Bogenspektren 130.
Durig, A. Praktische Ernährungslehre 380.
Dutcher, R. A. und Laudig, J. F. Zerkleinerungsmühle für getrocknete Früchte in Gegenwart von Flüssigkeiten 62.
Dvořák, V. Anordnung zur Schlierenbeobachtung 137.
Dworzak, R. und Reich-Rohrwig, W. Analytische Studien über Pyrophosphorsäure 14.

Ebstein, E. siehe Abderhalden, E.
Eder, R. und Schneiter, W. Wertbestimmung des Podophyllins 395.
Edgar, G. Darstellung und Vergleich von Vergleichssubstanzen für die Bestimmung des Kreatins und des Kreatinins 462.
Eggert, J. und Hock, L. Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung 450.
Eggleston, J. A. siehe Richmond, H. D.
Ehrenberg, R. Radiometrische Mikroanalyse 139. — Bestimmung der Anionen mit Hilfe aktivierter Bleilösung 143. — Stickstoffbestimmung 144. — Formoltitration

144. — Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Substanzen in Verbindung mit der Verbrennung auf nassem Wege 144. — Untersuchung über die Adsorption 144. — Radiometrische Bestimmung des Calciums und des Eisens 144.

Eibner, A. und Schmidinger, K. Unlösliche Bromide des Leinöls 382.

Ekkert, L. Farbenreaktionen des Mannits mit Phenolen 69. — Farbenreaktion des Morphins 393.

Emich, F., Alber, H., Häusler, H., Reichel, E., Renzenberg, Maria, Rašin, R. u. Schally, E. Schlierenbeobachtungen zu physiko-chemischen Untersuchungen 134.

Emmons, R. C. siehe Winchell, A. N.

Engeland, R. Nachweis und Bestimmung der Monoaminosäuren 464.

England, E. H. siehe Richmond, H. D.

English, F. L. siehe Calcott, W. S.

English, F. L. und Calcott, W. S. Analyse von synthetischem Indigo mit Hilfe von Titan (3) chlorid 307.

Erbacher, O. siehe Hahn, O.

Erdmann, E. und Bedford, F. Schmelzpunkt des Hexabromäthylstearats 382.

Erdmann, W. siehe Sabalitschka Th.

Erdmannsdörfer, O. H. Arbeiten im monochromatischen Licht 133.

Etheridge, A.T. Diphenyl-carbazid, bezw. -carbazon als Indikator bei der Vanadintitration 345.

v. Euler, Beth siehe v. Euler, H.

v. Euler, H. und v. Euler, Beth. Methodik der Vitaminprüfung 380.

Fahr, R. siehe Gutbier, A.

Fajans, K., Beer, P. und Richter, F. Radiometrische Fällungsregel 144.

Fajans, K. und Paneth, F. Radiometrische Fällungsregel 144.

Falciola, P. Trattato di Chimica analitica qualitativa 363.

Feichtinger, N., Fräulein siehe Hahn, O.

Feigl, F. Bemerkung zum Nachweis von Phosphorsäure mittels Ammonmolybdats und Benzidins 299. — Diphenyl-carbazid, bezw. carbazon als Reagens auf Quecksilber und Magnesium 345. — Spezifische Reaktionen 452.

Feigl, F. und Lederer, F. L. Diphenyl-carbazid und Diphenylcarbazon als Reagenzien 344. — Diphenyl-carbazid, bezw. carbazon als Reagens auf Quecksilber und Magnesium 345.

v. Fellenberg, Th. Bestimmung organischer Stoffe durch Chromsäureoxydation 69. — Reaktion zur Gehaltsbestimmung der Enzianbranntweine an ätherischen Ölen 71. — Mikrocolorimeter ohne Prismenoptik 72. — Unnormaler Apfeltresterbranntwein und Apfelbranntwein „Calvados" 76. — Bestimmung der Stärke im Kindermehl 231.

v. Fellenberg, Th. und Honegger, Paula. Wasserbestimmung in Sauermilchpulver 232.

v. Fellenberg, Th. und Pacher, H. Bestimmung der Trockensubstanz in Schilddrüsen 70.

Fenton, H. J. H. Darstellung von Glykolaldehyd 253.

Fenton, H. J. H. und Jackson, H. Herstellung von Glycerinaldehydlösung 256, 257.

Féry, C. Spektrograph 131.

Fester, G. Lösetrichter 51.

Fiehe, J. und Kordatzki, W. Kryoskopie, Kryolaczahl und Chlorzuckerzahl der Milch 232.

Fischer, Emil. Darstellung von Diphenyl-carbazid und Diphenylcarbazon 346. — Spaltung der Eiweißkörper 475.

Fischer, Emil und Landsteiner, K. Darstellung einer Glykolaldehydlösung 254.

Fischer, Emil und Tafel, J. Herstellung von Glyceroselösung 257. — Umwandlung einer Lösung von Glycerinaldehyd in Hexose 257. — Darstellung von Malonaldehyd 259.

Fischer, Hermann O. L. und Traube, C. Darstellung von Methylglyoxal 258.
Fischli, A. siehe Ruggli, P.
Fleitmann, Th. und Henneberg, W. Unlöslichkeit des $Ag_4P_2O_7$ im Überschuss von Pyrophosphat 82. — Natriumkupferpyrophosphat-Verbindung 88.
Fölsner, A. Bestimmung des Vanadiums durch Extraction mit Ätznatron 293, 294.
Folin, O., Cannon, W. B. und Denis, W. Colorimetrische Bestimmung des Adrenalins mittels Phosphorwolframsäure 157.
Forestier, H. Colorimetrische Bestimmung des Mangans in Chromstählen 458.
Fornet, A. Backfähigkeit des Mehles 229.
Foster, G. L. und Schmidt, Carl L. A. Abscheidung von Aminodicarbonsäuren aus bestimmten Proteinhydrolysaten durch Elektroosmose 467.
Fouassier, M. Verfälschung des für Nahrungszwecke bestimmten Caseins 155.
Fox, J. J. und Barker, M. F. Bromometrische Bestimmung der Phenole 200, 201.
François, M. und Seguin, Laure. Analyse von Insekten-, bezw. Schädlingsvertilgungsmitteln 385.
François, M. siehe Richards, Th. W.
Franke, A. siehe Dworzak, R. und Reich-Rohrwig W. Analytische Studien über Pyrophosphorsäure 15.
Fred, E. B. siehe Hastings, E. G.
Fresenius, C. R. Beziehungen zwischen Erstarrungspunkt und Gehalt des Eisessigs 222.
Fricke, R. Crotonaldimethon 252.
Friedemann, Theodore E., Cotonio, Margherita und Shaffer, P. A. Oxydation der Milchsäure und ihre Bestimmung 472.
Friedrichs, F. Trockenapparat 51. — Automatische Pipette zum gefahrlosen Ansaugen von Flüssigkeiten 53. — Theoretische Grundlagen der Wirkungsweise von Wasserstrahlpumpen 55.
Fromherz, K. Bildung komplexer Manganioxalate 367.
Fuchs, W. und Hansig, E. Laboratoriumsapparat zur Elektrodialyse 148.
Fürth, O. Bemerkungen zu der Abhandlung von J. Tillmans und A. Alt. „Über den Gehalt der wichtigsten Proteinarten der Lebensmittel an Tryptophan und ein neues Verfahren der Tryptophanbestimmung“ 462.
Fürth, O. und Lieben, F. Tryptophanbestimmung 462.
v. Fürth, O. und Charnass, D. Milchsäurebestimmung 471.
Futagami, T. siehe Nagaoka, H.
Fyleman, E. Bestimmung von Propion- und Buttersäure neben Essigsäure 225.

Gerhardt, C. Heizplatten 59.
Gerlach, W. Quantitative Emissionsspektralanalyse 213.
Gerlach, W. und Schweitzer, E. Bestimmung gleichmäßiger und ungleichmäßiger Verteilung von Verunreinigungen in Metallen auf spektroskopischem Wege 133. — Experimentelle Beiträge zur quantitativen Emissionsspektralanalyse. Kritische Bemerkungen zu Arbeiten von Hilde Thurnwald und G. F. Hüttig 213.
Germuth, Fr. G. Oxydation und Fällung von Ferrosalzlösungen 301.
Gerum, J. Beurteilung der Milch 232.
de St. Gilles, L. P. Oxydation der arsenigen Säure mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung 429.
Gladstone, J. H. Allotrope Verbindungen von Kupferpyrophosphat 90.
Gläser, H. siehe Rosenheim, A.
Glaser, F. Überführung saurer Phosphatgemische in Neutralsalzgemische 32.
Gooch, F. A. und Clemoux, C. A. Bestimmung der selenigen Säure durch Oxydation mittels Permanganats 365.
Gooch, F. A. und Danner, E. W. Einwirkung telluriger Säure auf Kaliumpermanganat 365.

Gordin, H. M. und Merrel, C. G. Wertbestimmung des Podophyllins 395.
Goy, S. Bestimmung des Calciums als Oxalat 358.
Graefe, E. Unterscheidung des amerikanischen Petroleums vom russischen 43.
Grafe, V. Handbuch der organischen Warenkunde 379.
Graff, G. Die Bestimmung der Ester in Trinkbranntweinen 309.
Grandeau, H. Darstellung von $KCuPO_4$ 88.
Grasser, G. Häute, Felle und Leder 380. — KünstlicheGerbmittel 380.
Greathouse, L. H. siehe Willard, H. H.
Greenbank, G. R. siehe Holm, G. E.
Grossmann, H. und Schück, B. Darstellung von Cupraenitrat 338, 342.
Grünsteidl, E. Eine mikrochemische Farbreaktion auf Schwefel 283.
Gutbier, A. und Fahr, R. Neues Modell eines Schnelldialysators 150.
Guthke, F. W. Reaktion von Methon mit Chloroform und Alkalilauge und mit konzentrierter Ameisensäure 245.
Gutmann, A. Reaktion zwischen Tetrathionat und Natronlauge 403.

Hackspill, L. und d'Huart, G. Molekulargewichtsbestimmung von organischen Flüssigkeiten 169.
Hadjieff, M. D. Apparat zum automatischen Auswaschen von Niederschlägen oder zum Abmessen genau bestimmter Flüssigkeitsmengen 51.
Häusler, H. siehe Emich, F.
Hagen, S. K. Bestimmung von Cyanwasserstoffsäure in Limabohnen unter besonderer Berücksichtigung der für Glycosidspaltung günstigsten Wasserstoff-Ionenkonzentration 235.
Hagenbach, A. und Percy, R. Adsorptionsspektrum von Kaliumpermanganat 117.
Hahn, Fr. L. und Brunngässer, K. Ein Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung, das auf Übersättigung bei Trübungstitrationen beruht 145.
Hahn, O., Erbacher, O. und Feichtinger, N., Fräulein. Mitfällung und Adsorption 145.
Hansig, E. siehe Fuchs, W.
Harms, H. Die Reagenzien und Reaktionen des Deutschen Arzneibuches 6. Ausgabe 392.
Harries, C. Behandlung von Glycerinlösung mit Ozon 257.
Harries, C. und Türk, H. Einwirkung von Ozon auf Mesityloxyd 258. — Methylglyoxalacetal 258.
Harris, L. J. Untersuchungen über die Titrierung von Amino- und Carboxylgruppen in Aminosäuren, Polypeptiden usw. mit wässrigen Lösungen 467.
Harrison, A. P. siehe Scales, F. M.
Harrison, D. C. Einfache Form von automatischen Hebern 55.
Harvey, C. O. Gehaltsbestimmung von Eisessig 221.
Haselhoff, E. Futtermittellehre 312.
Haselhoff, E. und Blanck, E. Lehrbuch der Agrikulturchemie 312.
Hastings, E. G., Fred, E. B. und Peterson, W. H. Praktischer Aufschlussapparat nach Kjeldahl 60.
Haupt, H. Behandlung von Kesselspeisewässern 379.
Hauseman, P. A. und Swift, C.K. Anwendung von Kupfergefässen für grosse Mengen Extraktionsgut 50.
Heczko, Th. Beitrag zur Bestimmung des Siliciums 327.
von der Heide, C. und Hennig, K. Über das Verfahren J. Werders zum Nachweis von Obstwein im Traubenwein 441.
Heinisch, W. Praktische Erfahrungen bei Indigoblau-Bestimmungen 308.
Heintz, W. Benutzung von Bleiacetat zur gravimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure 99.
Heisig, G. B. Maßanalytische Bestimmung von Fe^{II} mit Hilfe von KJO_3 62.

Helfgat, J. I. siehe Sterkin, E. J.
Hellthaler, Th. Entwicklung und Anwendung von Siedesteinchen und Siedestäben 60.
Henneberg, W. siehe Fleitmann, Th.
Hennig, K. siehe von der Heide, C.
Herzfeld, E. Colorimetrische Tryptophanbestimmung 463.
Herzig, K. siehe Mayrhofer, A.
Heslinga, J. Colorimetrische Bestimmung des Mangans in Stahlsorten, Legierungen und Erzen 457.
v. Hevesy, G. und Lögstrup, Marie. Atomgewicht von sogenanntem „schweren" Kalium 218.
Hillebrand, W. F. Bestimmung des Mangans in Gesteinen 457.
Hixon, R. M. Behelfsmäßige Laboratoriumsmischmaschine für feste Körper 62.
Hock, L. siehe Eggert, J.
Hönigschmid, O. Atomgewicht des Kupfers 220.
Hönigschmid, O. und Holch, H. Atomgewicht des Ceriums 220.
Hönigschmid, O. und Sachtleben, R. Atomgewicht des Silbers 220; des Bariums 220.
Hönigschmid, O. und Schilz, W. E. Atomgewicht des Urans 221.
Hoepfner, W. und Jaudas, K. Bestimmung des Fettes in technischem Casein 470.
Hoffmann, F. siehe Reinitzer, B.
Holch, H. siehe Hönigschmid, O.
Holde, D. Unterscheidung des amerikanischen Petroleums vom russischen 43.
Holm, G. E. und Greenbank, G. R. Tryptophanbestimmung 462.
Honegger, Paula siehe v. Fellenberg, Th.
Hope, G. D. Anydrid des Methons 247.
Hopkins, B. S. siehe Boss, A. E.
Hopkins, E. S. Nachweis und Bestimmung des Chlors im Wasser bei Gegenwart von Permanganat oder Manganhydroxyd 379.
Horovitz, K. und Paneth, F. Radiometrische Fällungsregel 144.
d'Huart, G. siehe Hackspill, L.
Huber, J. siehe Gutbier, A.
Huber, P. Bestimmung der Oxydierbarkeit des Trinkwassers 235. — Bestimmung des Trockenrückstandes von Wasser 235.
Hunt, F. W. Bestimmung der Jodzahl 384.
Ihle, C. siehe Vorländer, D. Methan als Aldehydreagens 241. — Bestimmung und Trennung von Formaldehyd und Acetaldehyd mittels Methons 321.
Ingersoll, E. H. Abänderung der Methode von T. M. Price zur Abscheidung der in Lebensmitteln zulässigen Kohlenteerfarbstoffe einschliesslich des Tartrazins 305.
Inouye, K. siehe Suto, K.
Ipatiew, W. und Ipatiew, jr. W. Über den Einfluss der Konzentration der Wasserstoffionen auf die Verdrängung des Kupfers aus Lösungen bei hohen Drucken und Temperaturen 147.
Ipatiew, jr. W. siehe Ipatiew, W.

Jackson, H. siehe Fenton, H. J. H.
Jacobi, K. R. siehe Slotta, K. H.
Jaeger, G. Anordnung zur Schlierenbeobachtung 137. — Titrierverfahren unter Verwendung der Schlierenerscheinung als Indikator 157.
Jägerhorn, E. Nachweis der Zersetzungsstoffe von Ölen und Fetten durch Diphenyl-carbazid, bezw. -carbazon 345.
Järvinen, K. K. Bestimmung des Phenols und der Kresole 196. — Mischungsformeln 452.
de Jager, L. Titration der Orthophosphorsäure 94.
Jakoby, F. C. siehe Zocher, H.
Jamieson, A. R. und Keyworth, C. M. Isolierung und Bestimmung einiger Teerfarbstoffe in Lebensmitteln 78.
Jamieson, G. S. Haltbarkeit einer KJO_3-Lösung 62.
Jander, G. und Brösse, W. Quantitative Trennungen und Bestimmungen durch Verflüchtigung mittels Salzsäuregas, insbesondere eine quantitative Bestimmung des Oxydgehaltes von Aluminiumlegierungen 147.

Jander, G. und Pfundt, O. Die visuelle Leitfähigkeitstitration und ihre praktischen Anwendungen 363.
Jasse, O. Interferometrische Methode zur Bestimmung der Refraktion sehr geringer Flüssigkeitsmengen 134.
Jaudas, K. siehe Hoepfner, W.
Jenkins, W. M. Wertbestimmung des Podophyllins 395.
Jensen, H. R. Tanningehalt von Kakao 233.
Johannessohn, F. Haltbarkeit verschiedener Adrenalin-Handelspräparate 157.
Johnston, J. siehe Allen, E. T.
Jones, A. J. Bestimmung von Spuren Bromid 154.
Jones, C. H. Bestimmung des Stickstoffs in Düngenmitteln 315.

Kabitzsch, A. siehe Krische, P.
Kahl, E. siehe Kassler, I. Bestimmung des Vanadiums im Stahl 298.
Kalkow, F. siehe Vorländer, D.
Karssen, A. Laboratoriumsrührer 51.
Kassler, I. Bestimmung des Vanadiums im Stahl 290.
Kast, W. Durch magnetische, elektrische und mechanische Kräfte an krystallin flüssigen Schmelzen hervorgerufene Erscheinungen 138.
Kather, K. siehe Ulrich, Fr.
Kattwinkel, R. Stickstoffbestimmungsapparat 47. — Extraktionsapparat 49.
Kausch, O. Der Schwefelkohlenstoff, seine Eigenschaften, Herstellung und Verwendung 381.
Kayser, H. Spektralphotometer 117.
Kehren, M. und Stommel, H. Volumetrische Bestimmung von Sulfaten im Wasser nach A. Bahrdt 372.
Kehrmann, F. Bildung komplexer Manganioxalate 367.
Kemp, C. N. siehe Thomson, J. L.
Kessler, F. Permanganattitration der Ferrocyanwasserstoffsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure 120.
von Keußler, O. Das Kalkdruckverfahren zur Herstellung von wasserfreiem Alkohol 453.
Keyworth, C. M. siehe Jamieson, A. R.
Mc Kie, Ph. V. Prüfung von Saccharin 389.
Kiehl, S. J. und Coats, H. P. Fällung der Pyrophosphorsäure neben Orthophosphorsäure mit Zinkacetat in essigsaurer Lösung 18.
Kielbasinski, W. Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure 112, 113.
Kiermayer, J. Darstellung von Oxymethylfurfurol 267.
Kiliani, H. Methon als Reagens auf Glycerinaldehyd 257.
Kimber, H. P. Bestimmung von Phosphor in Messing und Bronze 65.
Kiplinger, C. C. Bestimmung der Refraktion kleiner Flüssigkeitsmengen 133.
Klarmann, E. Die Rolle der cyklischen Aminosäureanhydride in der neueren Strukturchemie der Proteine 382.
Kljatschkina, B. siehe Stuber, E.
Knop, J. Über zwei neue reversible oxydimetrische Indikatoren und die manganometrische Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure 111.
Knop, J. und Kubelkova, O. Über Permanganattitration von Eisen mit Erioglaucin A (G) und Eriogrün B (G) als Indikatoren 125.
v. Knorre, G. Reaktion des quaternären Pyrophosphats gegen Phenolphthalein 31. — Unlöslichkeit der Bariumortho- und pyrophosphate 94. — Titration der Orthophosphorsäure 94. — Bestimmung der Ortho- und Pyrophosphorsäure 105.
Kober, P. A. Verbesserungen des Kupferverfahrens zur Bestimmung von Aminosäuren 465.
Koch. Diphenyl-carbazid, bezw. -carbazon als Indikator bei der Vanadintitration 345.
Kodama, S. Künstliche Farbstoffgemische als Standardlösung zur colorimetrischen Bestimmung des Adrenalins 157.

König, J. und Schreiber, W. Ermittlung der flüchtigen Stoffe der Lebensmittel 236.
König, W. Optische Anisotropie (Dichroismus) von Farbstoffen 138.
Köszegi, D. Neue maßanalytische Bestimmung des Sulfat-Ions 203.
Kofler, L. und Adam, Ph. A. Wertbestimmung der Saponindrogen 396.
Kogan, G. Kresolbestimmung in Kresolseifenpräparaten 200.
Kolthoff, J. M. Gleichzeitige Titration von Borsäure und Phosphorsäure 69. — Potentiometrische Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure 112. — Diphenylamin als Indikator 112. — Über das Verhalten von Diphenylamin gegen Ferri- und Ferrocyan-Ionen 113. — Grenzen der Wahrnehmbarkeit der Eigenfarbe des Permanganats 116. — Titerstellung der Permanganatlösung 121, 126. — Umwandlung des Bariumsulfats in Bariumchromat 204. — Empfindlichkeit eines Indikators 330. — Titrierexponenten als Titrationsendpunkte für Indikatoren 333.
de Koninck, L. L. und Meineke, C. Bestimmung des Eisens als Eisenoxyd 301. — Auflösung des geglühten Eisenoxydes 303.
Koppel, J. Chemikerkalender 1929. 452.
Kordatzki, W. siehe Fiehe, J.
Kraemer, W. Demonstration von Krystallisationsvorgängen mittels des Toeplerschen Schlierenmikroskops 138.
Krane, W. Apparat zum Absaugen der über zentrifugierten Niederschlägen stehenden Flüssigkeit 51.
Kraus, E. J. Universalwaschflasche 54.
Krause, G. A. Neue Wege zur Wassersterilisierung 381.
Krauss, F. Synthetische Edelsteine 381.
Křepelka, H. und Podroužek, W. Fällung von Ferrisalzen mit Ammoniumsulfid 303.
Krische, P. und Kabitzsch, A. Die Untersuchung und Begutachtung von Düngemitteln, Futtermitteln, Saatwaren und Bodenproben nach den offiziellen Methoden des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche 312.
Krüss, G. und Krüss, H. Spektralphotometer 117.
Krüss, H. siehe Krüss, G.
Kubelkova, O. siehe Knop, J.
Kühl, G. W. Saugflasche 54.
Kühling, O. Titration von arseniger Säure mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung in Gegenwart von Zinksulfat 431.
Kutzlnigg, A. Über eine spezifische Farbreaktion auf Isobutylalkohol 349.

Landsteiner, K. siehe Fischer Emil.
Lange, M. siehe Wohl, A.
Laudig, J. F. siehe Dutcher, R. A.
Laue, E. Korrekturen für die Bestimmung von Ionenkonzentrationen in sehr verdünnten Hydroxydlösungen 146.
Lazar, A. Über die Bestimmung der sauren Bestandteile in Teerölen insbesondere in Urteerölen 191.
Lederer, F. L. siehe Feigl, F.
Lehmann, F. Tiegeldreiecke 61.
Lehmann, P. und Reuß, A. Colorimetrische Bestimmung des Eisens im Wasser 375.
Lehnartz, E. Quantitative Bestimmung kleiner Milchsäuremengen 471.
Lemarchands, M. siehe Lemarchands, M. Frau.
Lemarchands, M. Frau und Lemarchand, M. Qualitative Trennung von Eisen, Chrom und Aluminium 300.
Lenssen, E. Oxydation der arsenigen Säure mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung 429. — Siehe auch Souchay, A.
Lepper, W. siehe Mach, F.
Lewy. Darstellung von Malonaldehyd 259.
Lewy, F. siehe Rupp, E.
Leysaht, H. Die Bestimmung des Schwefels in Bleiglanz und metallischem Blei 209.

Lieben, F. siehe Fürth, O.
Liesche, O. Chemische Nomogramme 451.
Lifschitz, I. Spektralphotometer 117.
Lippich, Fr. Anwendungen des Nitrilverfahrens. IV. Mitteilung. 1. Die Bedeutung der Blausäurezahl der Zucker bei der Analyse von Zuckergemischen. 2. Zuckerbestimmung in Marmeladen 3.
Lögstrup, Marie siehe v. Hevesy, G.
Loewenstamm, W. siehe Rosenheim, A.
Löwenstein, E. Neuerungen an Analysenwaagen, Hochtemperaturöfen und anderen Laboratoriumsapparaten 52.
Longinescu, G. G. und Petrescu, Eufrosina. Nachweis von Mangan, Eisen und Chrom nebeneinander 370.
Lorenz, R. Automatisch registrierender Apparat zur Beurteilung und Messung der Korngrössen beliebiger Pulver 58.
Loriette, P. Apparat zur Entwässerung leicht flüchtiger Flüssigkeiten 52.
Lucas, H. J. Destillationsaufsätze ohne Einschnürungen 47.
Ludwig siehe Wackenroder, H. W. F.
Ludwig, J. F. H. Zusammensetzung der Verbindungen der Orthophosphorsäure 92.
Ludwig, K. Reduktionstabelle für Heizwert und Volumen von Gasen 451.
Lummer, O. und Brodhun, E. Spektralphotometer 117.
Lunge, G. und Berl, E. Bestimmung des Schwefelgehaltes in Werkblei 209.
Lyons, R. E. siehe Bradt, W. E.

Mabery, Ch. F. Destillate des amerikanischen Erdöls 45.
Mach, F. und Lepper, W. Apparat zum Vortrocknen von Analysensubstanzen 52.
Major, F. siehe Bray, G. T.
Malkowa-Janowski, Frau siehe Bobtelsky, M.
Manicke, P. und Zabel, M. Rotierender Rührer mit auswechselbarem Rührkörper 51.
Mann, H. Apparat zur ununterbrochenen Extraktion auch sehr wärmeempfindlicher Körper 148.
Marconnay, A. B. Fluorescenzlampen und ihre Anwendung 454.
Margosches, B. M. und Scheinost, E. Ersatz des einwertigen Phenols durch mehrwertige Phenole bei der Bestimmung von Nitraten nach Kjeldahl 318.
v. Marikovsky, Z. Kombinierter Scheidetrichter 50.
Martius, K. siehe Slotta, K. H. und Jacobi, K. R. Herstellung organischer Reagenzien im analytischen Laboratorium 348.
Massenez, C. siehe Vita, A.
Maurizio, A. Backfähigkeit des Mehles 229.
Mayer, A. siehe Gutbier, A.
Mayrhofer, A., Herzig, K. und Zauder, K. Bestimmung der Refraktion fester Stoffe 133.
Mehlig, J. P. Diphenylamin als Indikator 112.
Meineke, C. siehe de Koninck, L. L.
Menke, J. B. Mikrochemische Manganreaktion 371.
Merling, G. Übergang des nicht methylierten Formal-bis-hydroresorcins mittels Ammoniaks in Acridin 242.
Merrel, C. G. siehe Gordin, H. M.
Meunier, J. Sorbitdibenzal, Eigenschaften 445.
Meyer, Jacques. Ersatz der Kobaltgläser 59.
Meyer, Julius, Autoxydation des mit KOH gefällten $Mn(OH)_2$ 368.
Meyer, Walter, Zusammensetzung von Kresolseifenlösungen 199.
Mezger, O. Hormone 380.
Michaelis, A. und Schulte, C. Einwirkung von Natriumsulfid auf Chlorarsine 285.
Mikó, G. Identifizierung und Nachweis von Jodiden und Bromiden nebeneinander 151.
Milligan, A. G. Schüttelmaschine 58.

Mitchell, C. A. Ferrotartratreagens 234.
Moreau siehe Cazeneuve, P.
Mosendz, L. Ein Beerensaftfarbstoff-Indikator 37.
Müller, Adolf. Verbesserungen von Einzelheiten an Büretten 53.
Müller, Erich. Elektrometrische Bestimmung aller drei Halogenide nebeneinander 153.
Müller, F. W. Analysen-Ultralampe ohne Quarz-Quecksilberlampe 60.
Müller-Thurgau, H. und Osterwalder, A. Vorkommen und Bildung des Mannits im Traubenwein 442.
Mulder, G. J. Fällung und Wägung der Pyrophosphate als Bariumsalze 94.
del Mundo, S. Analyse der Carbolsäure 201.
Murmann, E. Bestimmung des Calciums als Oxalat 358.

Nagaoka, H., Futagami, T. und Obata, H. Spektroskopie mit sehr geringen Substanzmengen 130.
Nakahashi siehe Asahina.
Nakao siehe Asahina.
Nametkin, S. S. und Nekrassow, W. Über einige Reaktionen der primären Arsine 285.
Nef, J. U. Darstellung von Glykolaldehyd 253.
Neidle, M. Einfluss der Temperatur auf die Dialysiergeschwindigkeit 148.
Nekrassow, A. siehe Nekrassow, W.
Nekrassow, W. siehe Nametkin, S. S.
Nekrassow, W. und Nekrassow, A. β-Chloräthyldichlorarsin 287.
Neuberg, C. siehe Wohl, A.
Neumann, M. P. Reaktion von Acrolein mit Methon 252. — Crotonaldimethon 252. — Siehe auch Vorländer, D. Methon als Aldehydreagens 241.
Newcomb, Cl. Colorimetrische Manganbestimmung in kieselsäurehaltigem Material 459.
Nicholls, J. R. Isolierung und Bestimmung einiger Teerfarbstoffe 78.
Niederl, J. B. Eine mikroanalytische Dampfdichtebestimmungsmethode 169. — Apparat zur mikroanalytischen Dampfdichtebestimmung 170.
Nierenstein, M. Wiedergewinnung von flüchtigen Flüssigkeiten durch Destillieren 58.
Niesemann, H. siehe Sabalitschka, Th.
Noddack, Ida siehe Noddack, W.
Noddack, W. und Noddack, Ida. Atomgewicht des Rheniums 221.
Nodon, A. Elektrometer zur Untersuchung sehr schwacher radioaktiver Erscheinungen 139.

Obata, H. siehe Nagaoka, H.
Ober, E. Qualitative Analyse 364.
Oberhauser, F. Abscheidung der Phosphorsäure mit Zirkonsalz im qualitativen Analysengang 65.
Oberhoffer, P. siehe Petersen, H.
Oeman, E. Maßanalytische Verfahren und deren Anwendung in Zellstoffabriken 363.
Okáč, A. siehe Dubský, J. V.
Okamoto, K. Adrenalinbestimmung im Blut 158.
Olivari-Mandalà, E. und Riccardi, G. Bestimmung des Hexamethylentetramins 240.
Olszewski, W. und Radestock, H. Feststellung von freiem Chlor im Trink- und Badewasser 376.
Ormerod, E. siehe Bamberger, E.
Orton, K. J. P. und Bradfield, A. E. Bestimmung kleiner Mengen Essigsäureanhydrid in Essigsäure 228.
Oshima, Y. und Takahashi, T. Analyse eines Kresolgemisches 201.
v. Ostertag, R. Fleisch 380.
Osterwalder, A. siehe Müller-Thurgau, H.
Otto, Paul. Über die Einwirkung von Ozon auf Methon 246.
Ouvrard, L. Bildung von Komplexsalzen der Pyrophosphorsäure 29. — Darstellung von $KCuPO_4$ 88.

Pacher, H. siehe v. Fellenberg, Th.
Padova, R. siehe Bamberger, E.
Pahl, C. N. Natriumkupferpyrophosphat-Verbindung 88.

Paneth, F. Die Radioelemente als Indikatoren 138. — Siehe auch Fajans, K.; Horovitz, K.
Pascal, P. Bildung von Komplexsalzen der Pyrophosphorsäure 29.
Patterson, W. H. und Duckett, J. Eine Methode zur Bestimmung der Gegenwart oder Abwesenheit komplexer Salze oder Ionen in verdünnten wässrigen Lösungen 147.
Peattie, H. L. und Brady, F. B. Laboratoriumsströmungsmesser aus Glas 57.
Péchard, E. Einwirkung von Cuprisulfatlösung auf saures Natriumphosphat unter Reduktion durch Hydroxylamin 88.
Perciabosco, F. Bestimmung der Phosphate in technischen Citronen- und Weinsäurelösungen 68.
Percy, R. siehe Hagenbach, A.
Persoz, J. F. Bildung von Uranyl-Komplexsalzen der Pyrophosphorsäure 29. — Natriumkupferpyrophosphat-Verbindung 88.
Petersen, H. und Oberhoffer, P. Glasabsperrhahn für Absorptions- und Reaktionsrohre 56.
Peterson, W. H. siehe Hastings, E. G.
Petrescu, Eufrosina siehe Longinescu, G. G.
Petrovsky, A. Ein Verfahren zur schnellen Prüfung von Erzen auf Wolfram 268.
Petrowski, A. Quantitative Bestimmung von Chlor in Gegenwart von Brom 151.
Pfeiffer, G. Bestimmung von organisch gebundenem Jod 240.
Pfeiffer, Th. und Simmermacher, W. Bestimmung von Nitrit neben Nitrat nach O. Baudisch in Düngemitteln 316.
Pfundt, O. siehe Jander, G.
Pinner, A. Darstellung von Malonaldehyd 259.
Piorkowski, M. Normung von Reagensgläsern 59.
Pizzarelli, A. Volumetrische Bestimmung des Nitrats als Stickoxyd 317.
Plahl, W. Beurteilung der Mehle nach ihrem Sandgehalt durch die Kauprobe 230. — Chloroformprobe der Mehle 230.
Podroužek, W. siehe Křepelka, H.
Pohl, R. Einfadenelektrometer 139.
Poller, K. Die Proteinreaktion von S. Sakaguchi 463.
Porzellanfabrik P. Rosenthal A.-G. Porzellannutschen mit heiz- und kühlbarem Siebboden 50.
Prausnitz, P. H. Extraktionsapparate mit Glasfilterplatten 49. — Gasentwicklungsapparat 56.
Pregl, F. Elektrolyse geringer Substanzmengen zur Spektroskopie 131. — Mikroanalytische Molekulargewichtsbestimmung 169.
Price, T. M. Abscheidung der zulässigen Kohlenteerfarbstoffe einschliesslich Tartrazin 305.
Proctor, Ch. Trennung von Saccharin und Benzoesäure 388. — Bestimmung von Parasaccharin 388.

Quartaroli, A. Fällung der Erdalkaliphosphate 106.

Radestock, H. siehe Olszewski, W.
Rahrs, E. J. siehe Clarke, H. T.
Raikowa, Theodora, P. Eine Methode zur Unterscheidung des amerikanischen Petroleums vom russischen 42.
Rankow, G. Apparat zur selbsttätigen Aufzeichnung der Extraktionszahlen bei der quantitativen Bestimmung von Fetten und sonstigen Substanzen mit dem Soxhlet-Extraktionsapparat 49.
Rasin, R. siehe Emich, F.
Rast, K. Mikroanalytische Molekulargewichtsbestimmung 169.
Reich-Rohrwig, W. Analytische Studien über Pyrophosphorsäure 15. — Siehe auch Dworzak, R.
Reichel, E. siehe Emich, F.
Reif, G. Der Nachweis des Isopropylalkohols in Branntweinen mittels Piperonals 73. — Über den Nachweis und die Bestimmung von Quecksilber in der Acetylenessigsäure 224. — Der Nachweis des Isopropylalkohols in Spiritussen und Tinkturen mittels Piperonals 73.

Reiner, St. Selbstgebauter elektrischer Laboratoriumsofen 55. — Aufklappbarer und allseitig verschiebbarer elektrischer Röhrenofen für Temperaturen bis 1300° 55.
Reinitzer, B. und Hoffmann, F. Beitrag zur Kenntnis des Abbaues des Kaliumpermanganats bei Oxydationsreaktionen zu festen Manganoxyden 407.
Renzenberg, Maria siehe Emich, F.
Reuß, A. siehe Lehmann, P.
Rheinboldt, H. Theoretische Betrachtungen über die Methoden der Dialyse und Ultrafiltration 149.
Riccardi, G. siehe Olivari-Mandalà, E.
Richards, Th. W. und Françon, M. Atomgewicht des Cäsiums 220.
Richmond, H. D. und Eggleston, J. A. Analyse von Essigsäureanhydrid 228.
Richmond, H. D. und England, E. H. Analyse des Eisessigs 222.
Richter, F. siehe Fajans, K.
Richter, H. Untersuchung der Dampfkesselwässer auf darin während des Betriebs enthaltende Gase 379.
Riesenfeld, E. H. und Schwab, G. M. Molekulargewichtsbestimmung von organischen Flüssigkeiten 169.
Riley, E. Bestimmung des Vanadiums 291.
Rindell, A. Fällung eines sekundären Phosphats mit einem Erdalkalichlorid 101.
Rinne, R. und Rösch, S. Spektrale Differenzierung des Pleochroismus von Biotit 138.
Ritzmann, A. siehe Niederl, J. B.
Eine mikroanalytische Dampfdichtebestimmungsmethode 174.
da Rocha-Schmidt, L. Ersatz für geschlitzte Uhrgläser bei der Schnellelektroanalyse 59.
Roederer, H. siehe Winterfeld, K.
Rösch, S. siehe Rinne, R.
Rogovine, E. siehe Duparc, L.
Rosenheim, A. und Gläser, H. Bildung von Komplexsalzen der Pyrophosphorsäure 29.
Rosenheim, A. und Loewenstamm, W. Doppelsalz der Pyrophosphorsäure mit Thioharnstoff 87.
Rothe, O. Laboratoriumsapparate für die rationelle volumetrische Analyse und automatische Pipetten für Serienanalysen von Mangan- und Eisenerzen 53.
Rothenfußer, S. Refraktometrie der Milch 451.
Ruggli, P. und Fischli, A. Analytische Bestimmung von Farbstoffen in Flotten 305.
Ruoss, H. Über die Genauigkeit der Titrationen und über die kritische Konzentration der Bürettenflüssigkeit, sowie über die Empfindlichkeit der Indikatoren 175. — Titration, von Kalilauge 180; von Kalkwasser 182. — Bestimmung, der Gesamtsäure im Wein 184; der temporären Härte des Wassers 184.
Rupp, E. Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure 166.
Rupp, E. und Lewy, F. Zur Zinntitrierung mit Chloramin 1. — Rhodanometrische Gehaltsbestimmung von Sublimatpastillen 397.
Sabalitschka, Th. und Erdmann, W. Trennung des Mangans von $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ bei Gegenwart grösserer Mengen von Bariumphosphat 369.
Sabalitschka, Th. und Niesemann, H. Trennung des Mangans von $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ bei Gegenwart von Strontiumphosphat 369.
Sacher, J. F. Colorimetrischer Nachweis von Oxalsäure und von Mangan 366.
Sachtleben, R. siehe Hönigschmid, O.
Sakaguchi, S. Farbenreaktion von Protein und Arginin 463.
Salvatore, E. und Squeo, A. Ferrobestimmung in Gesteinen 65.
Sanarens, J. Unnormaler Apfelbranntwein „Calvados" 77.
Sánchez, J. A. Molekulargewichtsbestimmungen von organischen Flüssigkeiten 169.

Saschek, W. siehe Niederl, J. B.
Saz, E. Diphenylamin als Indikator 112.
Scales, F. M. und Harrison, A. P. Colorimetrische Nitratbestimmung 317.
Schally, E. siehe Emich, F.
Schapiro, N. Eine Methode zum qualitativen Nachweis von Kolophonium in Seifen 41.
Scheinost, E. siehe Margosches, B. M.
Schilz, W. E. siehe Hönigschmid, O.
Schmatolla, O. Über einige Fehler in der Prüfungsvorschrift des Liquor Cresoli saponatus D.A.B.V. 190. — Bestimmung des Kresolgehaltes in Kresolseifenlösungen 192.
Schmidinger, K. siehe Eibner, A.
Schmidt, Ernst. Trennungsgang in der Ammoniumsulfidgruppe 369. — Fällung der Schwefelammoniumgruppe durch Einleiten von H_2S in die ammoniakalische Lösung 369.
Schmidt, Carl L. A. siehe Foster, G. L.
Schmidt, M. R. Colorimetrische Bestimmung des Mangans 456.
Schmidt, R. Nachweis und Bestimmung geringer Mengen Mangan im Wasser 375.
Schmitz, Fr. Bestimmung des Schwefels in Stahl 270.
Schneiter, W. siehe Eder, R.
Schoch, E. P. Maßanalytische Bestimmung des Calciums, Magnesiums und des Sulfat-Ions und ihre Anwendung in der Wasseranalyse 374.
Schoorl, N. Titration mit rationellen Äquivalentgewichten 120, 126.
Schowalter, E. Trennung von Saccharin und Benzoesäure 390.
Schreckenthal, Gertrud. Nickelbestimmung in Böden 366.
Schreiber, W. siehe König, J.
Schröder, H. und Stentzel, F. Quantitative Bestimmung geringer Mengen von Fuselöl 311.
Schück, B. siehe Grossmann, H.
Schulek, E. und Stasiak, A. Bestimmung von Jod in Glandulae Thyreoideae und organischen Substanzen 237. — Wertbestimmung der Quecksilberoxycyanid- und Quecksilbercyanidpastillen 395.
Schulte, C. siehe Michaelis, A.
Schumm, O. Spektrophotogrammetrische Untersuchungen 133.
Schupp jr., O. E. siehe Buehrer, Th. F.
Schuursma, M. J. N. Gasentwicklungsapparat, insbesondere für höhere Temperaturen 56.
Schwab, G. M. siehe Riesenfeld, E. H.
Schwaibold, J. Bestimmung von Jod (Halogen) in organischer Substanz 239.
Schwarzenberg, A. Fällung der Pyrophosphorsäure mit Silbernitrat 83. — Löslichkeit der Erdalkaliortho- und -pyrophosphate 91. — Fällbarkeit der salzsauren Lösungen des $Al_4(P_2O_7)_3$ durch Ammoniak 98. — Unlöslichkeit der Pyrophosphate des Bleis in Essigsäure 100.
Schweitzer, E. Die Begriffe „absolut" und „relativ" in der Emissionsspektralanalyse 215. — Siehe auch Gerlach, W.
Schweizer, Ch. Backfähigkeit eines Mehles 229. — Vergleichende Laboratoriums- und Grossbackversuche 230.
Schwicker, A. Jodoxydimetrische Bestimmungen 161. — Bestimmung, der schwefligen Säure 161; des Hydrazins 163; des Ferrocyanids 164; der Rhodanwasserstoffsäure 165; von arseniger Säure 166; von Antimontrioxyd 168. — Zur jodometrischen Bestimmung des Rhodans 278.
Scofield, G. V. Gasdruckregler 57.
Scott, W. W. Diphenylamin als Indikator 112.
Seguin, Laure siehe François, M.
Sellerio, A. Bestimmung der Refraktion kleiner Flüssigkeitsmengen 133.
Sestini, F. Löslichkeit des Aluminiumphosphates in Essigsäure 98.

Shaffer, P. A. siehe Friedemann, Theodore, E.
Siebler, G. siehe Danckwortt, P. W.
Simmermacher, W. siehe Pfeiffer, Th.
Simon, A. Reaktion der Kobaltsalze 366.
Simon, L. J. Chromatoxydation der Homologen der Essigsäure 222. — Über die Oxydation von Essigsäure durch verschiedene Metallchromate, verglichen mit der Oxydation durch Silberbichromat bei der Bestimmung von Kohlenstoff nach der Silberchromschwefelsäuremethode 224.
Singleton, W. Nachweis und Bestimmung von Nickel und Kobalt 366.
Skrabal, A. Titration von Mangan mit Kaliumpermanganat 408. — Annahme einer Tautomerie bei Manganioxyd 425. — Zersetzbarkeit von Kaliumpermanganatlösungen beim Stehen 437.
Slotta, K. H. und Jacobi, K. R. Herstellung organischer Reagenzien im analytischen Laboratorium. I. Diphenyl-carbazid und Diphenylcarbazon 344.
Smith, G. F. Verbesserungen von Einzelheiten an Büretten 53.
Smith, J. D. M. Fortschritte in der Anwendung analytischer Tiegel 62.
Smith, L. I. Laboratoriumsozonisator für hohe Ozonkonzentrationen 56.
Smith, M. Llewellyn siehe Spencer, J. F.
Smith, W. H. und Tuttle, J. B. Jodzahl nach Hanuš von Leinöl und Petroleumölen 384.
Smith-Russell, A. Diphenylamin als Indikator 112.
Snoddy, A. O. Nachweis eines Chromgehaltes gebleichter Fette durch Diphenyl-carbazid, bezw. carbazon 345.
Sørensen, Margarethe. Bestimmung kleiner Mengen von Phosphor in Proteinen 469.
Souchay, A. und Lenssen, E. Bildung komplexer Manganioxalate 367.
Soule, B. A. Bestimmung des Ferroeisens in Silicatgesteinen 64.
Spacu, G. und Suciu, G. Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Quecksilbers 334. — Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Cadmiums 340.
Spencer, J. F. und Smith, M. Llewellyn. Quantitative Bestimmung löslicher Jodide 152.
Squeo, A. siehe Salvatore, E.
Ssadikow, W. S. Zerlegung der Eiweißkörper durch Ammoniumcarbonat 475. — Siehe auch Zelinsky, N.
Stamm, J. Reagens auf Borsäure 68. — Nachweis der Zersetzungsstoffe von Ölen und Fetten durch Diphenyl-carbazid, bezw. -carbazon 345.
Stange, M. Fällung der Silbersalze der Pyrophosphorsäure 83. — Natriumkupferpyrophosphat-Verbindung 88.
Stark, N. siehe Blüh, O.
Starkweather, H. W. siehe Baxter, G. P.
Stasiak, A. siehe Schulek, E.
Stehle, R. L. Vorrichtung zur Regelung von konstanten Niveauhöhen 55.
Stenvers-van der Laan, M. C. A. Quantitative Bestimmung des Adrenalins 158.
Stentzel, F. siehe Schröder, H.
Stephenson, H. C. Spritzflaschenventil 54.
Sterkin, E. J. und Helfgat, J. I. Nachweis des Chinins 477.
Stock, A. Fettfreies Quecksilberventil mit porösen Glasplatten 57.
Stock, A. und Zimmermann, W. Diphenyl-carbazid und Diphenylcarbazon als Reagenzien 344. — Diphenyl-carbazid, bezw. carbazon als Reagens auf Quecksilber und Magnesium 345.
Stockert, K. Milch und Molkereiprodukte, Untersuchung 380.
Stollenwerk, W. Löslichkeit des Monocalciumphosphats 81.
Stollenwerk, W. und Bäurle, A. Trennung und Bestimmung von Ortho- und Pyrophosphorsäure 81.

Stommel, H. siehe Kehren, M.
Straumanis, M. Flüssigkeitspumpe aus Glas für Laboratoriumszwecke 54.
Strauss, O. Anhydrid des Zimtaldimethons 261. — Vanillaldimethon 266. — Siehe auch Vorländer, D.
Strebinger, R. Mikrobrenner 59.
Stromeyer, F. Unlöslichkeit des $Ag_4P_2O_7$ in Essigsäure 82.
Struensee, R. Extraktionsapparate mit Glasfilterplatten 49.
Struve, H. Auswaschbarkeit der Niederschläge der Pyrophosphate 92.
Stuber, E. und Kljatschkina, B. Quantitative Bestimmung des Strychnins als Silicowolframat 393.
Sucharda, E. und Bobrański, B. Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen und ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung 462.
Suciu, G. siehe Spacu, G.
Le Sueur, H. R. siehe Crossley, A. W.
Susser, E. Quantitative Bestimmung von Campher in Campherspirituslösungen 319.
Suto, K. und Inouye, K. Adrenalinbestimmung 158.
Sutton, F. Beständigkeit einer schwefelsauren Ferrosalzlösung 64.
Swift, C. K. siehe Hauseman, P. A.
Swinne, R. Aufbau der Materie 452.
Swoboda, K. Schwefelbestimmung in unlegierten Stählen, legierten Stählen, Roheisen und Ferrolegierungen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom 269.
Szymanowitz, R. Vorrichtung zur Regelung von konstanten Niveauhöhen 55.

Tafel, J. siehe Fischer, Emil.
Takahashi, T. siehe Oshima, Y.
Tananaeff, N. A. Gewichtsbestimmung des Eisens als Oxyd und schnelle Auflösung des geglühten Eisenoxydes 301.
Tanzen, H. Wertbestimmung des Podophyllins 395.
Teitelbaum, M. siehe Berg, R.
Terada, Y. Versuche über die Dialysegeschwindigkeit verschiedener organischer und anorganischer Substanzen und die Beeinflussung derselben durch Säuren und Basen 149.
Testoni, G. Untersuchung von Handelssaccharin 388.
Thiele, J. Natriumhypophosphit als Arsenreagens 319.
Thoms, H. Untersuchungen über Gleitdialyse 151.
Thomson, J. L. und Kemp, C. N. Schwimmaufbereitungsprobe von Kleinkohle 58.
Thum, A. Bestimmung eines Überschusses von Permanganat mit arseniger Säure 431.
Tiedemann, E. Vakuumsublimationsapparat 48.
Tillmans, J. und Alt, A. Über den Gehalt der wichtigsten Proteinarten der Lebensmittel an Tryptophan und ein neues Verfahren der Tryptophanbestimmung 462.
Toepler, A. Schlierenbeobachtungen zu physiko-chemischen Untersuchungen 134.
Tomiček, O. Bestimmung des Selens und Tellurs 364.
Toms, H. Unlösliche Bromide des Leinöls 382.
Traube, C. siehe Fischer, Hermann O. L.
Treadwell, F. P. Eichung von Büretten 127.
Tsukamoto siehe Asahina.
Türk, H. siehe Harries, C.
Tuttle, J. B. siehe Smith, W. H.
Tyler, A. G. siehe Wilkinson, H.

Uhl, A. Eine einfache Vorrichtung zur elektrometrischen Titration 280. — Zelle für p_H-Messungen und elektrometrische Titrationen 281. — Über den Titrationsendpunkt bei der Bestimmung der Weinsäure nach Goldenberg 328.
Ulrich, Fr. und Kather, K. Über die Bestimmung der Phenole in Rohammoniakwasser der Kokereien und Gasanstalten 192, 194.
Umney, J. C. Wertbestimmung des Podophyllins 395.
Urbschat, E. Quantitative Bestimmung der organischen Arsinsäuren im Harn 478.

van Urk, H. W. Die Anwendung des Yatrens, eines einfarbigen amphoteren Indikators 12. — Über die Berlinerblau- und Turnbullsblau-Reaktionen 39. — Untersuchung über den Einfluss von Salzen auf die Ferrirhodanidreaktion 40.
Uthe, H. siehe Bach, H.

Vaubel, W. Bestimmung des Phenols und der Kresole 186.
Verein Deutscher Düngermittel-Fabrikanten. Die Arndsche Methode der Stickstoffbestimmung 314.
Vereinigte Lausitzer Glaswerke A.G. Neuerungen an Destillationsaufsätzen und -kolben 47. — Kaltextraktionsapparat 50.
Viola, C. Bestimmung der Refraktion kleiner Flüssigkeitsmengen 133.
Vita, A. Bestimmung des Schwefels im Stahl 270.
Vita, A. und Massenez, C. Bestimmung des Schwefels in chromlegierten Stählen 270.
Vivario, R. Nachweis von Methylalkohol in Spirituosen und Tinkturen 236.
Vogtherr, H. Bestimmung des Santoningehaltes in Herba Artemisiae und in santoninhaltigen Harzen 398.
Volkholz, H. siehe Vorländer, D.
Methan als Aldehydreagens 241. — Bestimmung und Trennung von Formaldehyd und Acetaldehyd mittels Methons 321.
Vorländer, D. Methon als Aldehydreagens 241. — Übergang des nicht methylierten Formal- bis -hydroresorcins mittels Ammoniaks in Acridin 242. — Beständigkeit des Phenylhydroresorcins 246. — Zersetzbarkeit des Methons 246. — Bestimmung und Trennung von Formaldehyd und Acetaldehyd mittels Methons 321.
Vorländer, D. und Kalkow, F. Übergang des nicht methylierten Formal- bis -hydroresorcins mittels Ammoniak in Acridin 242. — Kondensation von Aceton mit Methon 243. — Zersetzbarkeit von Monomethylhydroresorcin (Hydroorcin) 246.
Vorländer, D. und Strauss, O. Löslichkeit des Cuminaldimethon-Anhydrids in Alkalilauge und Sodalösung 263.

Wach. Löslichkeit des Magnesiumpyrophosphats in Ammoniumcarbonat 95.
Wackenroder, H. W. F. und Ludwig. Fällung der Pyrophosphorsäure mit Bariumchlorid 94.
Wagenaar, M. Abänderungen von Extraktionsapparaten 50.
Wagner, Bernhard. Tabellen zum Eintauchrefraktometer 451.
Walton, J. H. und Withrow, L. L. Bestimmung von Essigsäure in Essigsäureanhydrid 227.
Wasmuht, R. Colorimetrische Manganbestimmung 458.
Wavelet, Ch. Unlöslichkeit des Bleiorthophosphats in Essigsäure 99
Weger, Unterscheidung des amerikanischen Petroleums vom russischen 43.
Weigert, F. Spektralphotometer 117.
Weißberger, A. Abänderung des gewöhnlichen Liebigkühler zur Verwendung als Rückflusskühler nach dem Gegenstromprinzip 47
Werder, J. Nachweis von Obstwein im Traubenwein 441. — Sorbitdibenzal, Eigenschaften 445 — Menge des in Obstwein vorkommenden Sorbits 447.
Wester, D. H. Nachweis des Mangans und des Zinks in Gegenwart von Phosphaten (und Oxalaten) 369.
Wheeler, R. V. Entzündlichkeit der Gemische von Paraffinkohlenwasserstoffen mit Luft durch Induktionsfunken 62.
Whitford, L. Gasometrische Methode zur Bestimmung von Essigsäureanhydrid 227.
Wilbur, O. C. siehe Calcott, W. S.
Wilkinson, H. und Tyler, A. C. Maßanalytische Bestimmung von Malachitgrün mit Titan(3)sulfat und Titan(3)chloridlösungen 308.

Willard, H. H. und Greathouse, L. H. Oxydation des Mangans zu Übermangansäure 458.

Winchell, A. N. und Emmons, R. C. Bestimmung des Brechungsindex bei einer bestimmten Temperatur 133.

Winkler, L. W. Nachfüllbürette 163. — Bestimmung des Jods 239.

Winterfeld, K. und Roederer, H. Bestimmung des Jodgehaltes in Schilddrüsen 238.

Withrow, L. L. siehe Walton, J. H.

Wittstein, G. C. Löslichkeit der Aluminiumorthophosphate in Ammoniak und Alkalilauge 98.

Wohl, A. und Lange, M. Methylglyoxalacetal 258.

Wohl, A. und Neuberg, C. Zur Kenntnis des Glycerinaldehyds 257.

Wolffram, H. W. Ein kombinierter Destillations- und Rückflusskühler 47.

Wollak, R. Zur Jodometrie eines Gemenges von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat 401.

Wollenberg, H. Elektrische Laboratoriumsrührer 51.

Wood, R. W. Dialyse kleiner Flüssigkeitsvolumina 149.

v. Wrangell, M. Fräulein. Darstellung des reinen tertiären Magnesiumphosphates 107.

Zabel, M. siehe Manicke, P.

Zäch, Cl. Methoden zum chemischen Nachweis der Vitamine 235. — Hexaacetylverbindung des Sorbitbenzals 445.

Zauder, K. siehe Mayrhofer, A.

Zeh, W. Methonverbindungen aus Aldehydoxy- und Aldehydketopropionsäure 256. — Siehe auch Vorländer, D. Methon als Aldehydreagens 241.

Zelinsky, N. und Ssadikow, W. Spaltung der Eiweißkörper 475.

Ziegert, H. siehe Biltz, M.

Ziegler, J. siehe Slotta, K. H. und Jacobi, K. R. Herstellung organischer Reagenzien im analytischen Laboratorium 348.

Zimmermann, W. siehe Stock, A.

Zocher, H. Optische Anisotropie (Dichroismus) von Farbstoffen 138. — Durch magnetische, elektrische und mechanische Kräfte an krystallflüssigen Schmelzen hervorgerufene Erscheinungen 138.

Zocher, H. und Coper, K. Anisotropie fester Körper und ihre Erkennung 138.

Zocher, H. und Jakoby, F. C. Optische Anisotropie (Dichroismus) von Farbstoffen 138.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

Acetaldehyd, Nachweis und Bestimmung im Acetonöl, Holzgeist und im Leichtöl des Braunkohlenteers 249. — Bestimmung und Trennung von Formaldehyd mittels Methons 321.

Acetaldodimethon, Darstellung und Eigenschaften 249.

Aceton, Kondensation mit Methon 243.

Acetonöl, Nachweis und Bestimmung von Acetaldehyd 249.

Acetylenessigsäure, Nachweis und Bestimmung von Quecksilber 224.

Acroleindimethon, Eigenschaften 252.

Acroleindimethonanhydrid, Eigenschaften 252.

Adrenalin, Bestimmung 156, 158; maßanalytische Mikrobestimmung 159; colorimetrische Bestimmung 156, 157. — Bestimmung, im Blut 158; in den Nebennieren 158; im Nebennierenpulver 158. — Haltbarkeit der Handelspräparate 157.

Adsorption 144, 145, 451.

Äther, Absorption der Dämpfe aus Gasen 192.

Ätherische Öle, Bestimmung in Enzianbranntweinen 71.

Äthylidendimethon, Darstellung und Eigenschaften 249.

Äthylidendimethon-Anhydrid, Darstellung und Eigenschaften 250.

Agrikulturchemie, Lehrbuch 312.

Aldehydreagens 241.

Alkohol, Bestimmung im Trinkbranntwein 309. — Wasserfreier Alkohol, Herstellung nach dem Kalkdruckverfahren 453. — Absorption der Dämpfe aus Gasen 192.

Aluminium, qualitative Trennung von Eisen und Chrom 300.

Aluminiumhydroxyd, Trennung von Mangan, in Gegenwart von grösseren Mengen von Bariumphosphat 369; in Gegenwart von Strontiumphosphat 369.

Aluminiumlegierungen, Bestimmung des Oxydgehaltes 147.

Aluminiumoxyd, Bestimmung in Aluminiumlegierungen 147.

Aluminiumsalze der Ortho- und Pyrophosphorsäure 96.

Aluminiumsulfat, Bestimmung von Sulfat 207.

Amaranth, Trennung und Indentifizierung 305.

Ameisensäure, Reaktion mit Methon 245.

Amerikanisches Petroleum, Unterscheidung vom russischen 42.

Aminodicarbonsäuren, Abscheidung aus bestimmten Proteinhydrolysaten durch Elektroosmose 467.

Aminogruppen, Titrierung in Aminosäuren, Polypetiden usw. mit wässrigen Lösungen 466.

Aminosäureanhydride, cyclische, Bedeutung in der neueren Strukturchemie der Proteine 382.

Aminosäuren, Bestimmung nach dem Kupferverfahren 465. — Titrierung von Amino- und Carboxylgruppen mit wässrigen Lösungen 466.

Ammoniak, Nachweis in Saccharin 389.

Ammoniaksalpeter-Superphosphat-Mischdünger, Bestimmung des Stickstoffs 315.

Ammonmolybdatlösung, salpetersaure, Herstellung 299.

Ammonsalpeter, Bestimmung des Stickstoffs 315.

Ammonsulfatsalpeter, Bestimmung des Stickstoffs 315.

Analysen-Ultra-Lampe ohne Quarz-Quecksilberlampe 60.
Analysenwaagen 52.
Anionen, Bestimmung mit Hilfe der aktivierten Bleilösung 143.
p-Anisaldimethon, Eigenschaften 264.
p-Anisaldimethon-Anhydrid, Darstellung und Eigenschaften 264.
Antimontrioxyd, Bestimmung 168.
Apfelbranntwein „Calvados" 76.
Apfeltresterbranntwein „Calvados" 76.
Apparate, Kühler 47; Destillationsaufsätze, Destillationsapparate 47; zur Stickstoffbestimmung 47; zur Sublimation 48; zur Extraktion 48; Scheidetrichter 50; Filtrierapparate 50; Rührer 51; Trockenapparate 51; Waagen 52; Büretten 52; Pipetten 53; Spritzflaschen 53; Waschflasche 54; Saugflasche 54; Pumpen 54; Heber 55; elektrische Öfen 55; gasanalytische Apparate 56; automatisch registrierender Apparat zur Beurteilung und Messung der Korngrössen beliebiger Pulver 58; Apparat für die Schwimmaufbereitungsprobe von Kohle 58; Schüttelmaschine 58; gasdichtes Verbindungsstück für rotierende Laboratoriumsapparate 58; Mikrobrenner 59; Ersatz für geschlitzte Uhrgläser 59; Heizplatten 59; Ersatz für Kobaltgläser 59; Analysen-Ultra-Lampe 60; Aufschlussapparat nach Kjeldahl 60; automatischer Farbumschlagprüfer 61; Tiegeldreiecke 61; Mischmaschine 62; Zerkleinerungsmühle 62; Apparat zur Schlierenbeobachtung 135, 136; zur Elektrodialyse 148; zur ununterbrochenen Extraktion auch sehr wärmeempfindlicher Körper 148; zur mikroanalytischen Dampfdichtebestimmung 170; Mehlometer 230; Apparat zur Schwefelbestimmung im Stahl 276; zur elektrometrischen Titration 280; zum Nachweis von Obstwein im Traubenwein 443.
Arginin, Reaktion 463.
Argon, Atomgewicht 218.
Arsen, Nachweis mit Natriumhypophosphit 319. — Bestimmung geringster Mengen 477.
Arsenige Säure, Bestimmung 166; maßanalytische Bestimmung mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung 429; bei Gegenwart von Zinksalz 434; Titration in alkalischer Lösung in Gegenwart von Zinksulfat mit Permanganat 431. — Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung 429.
Arsine, primäre, Reaktionen 285.
Arsinsäuren, organische, quantitative Bestimmung im Harn 478.
Asphalt, Untersuchung 380.
Atomgewichte für 1929 217.
Atomgewichtsbestimmungen, nach chemischen Verfahren 218; nach physikochemischen Methoden 218.
Aufschlussapparat nach Kjeldahl 60.
Aurantia, Bestimmung in Lebensmitteln 78.
Aurin, Bestimmung in Lebensmitteln 78.

Backfähigkeit, des Mehles 229.
Barium, Bestimmung als Bariumsulfat 357. — Atomgewicht 218. — Bestimmung des Atomgewichtes 220.
Bariumchromat, Darstellung aus Bariumsulfat 204.
Barium-ortho- und -pyrophosphat, Darstellung und Eigenschaften 91.
Bariumsulfat, Umwandlung in Bariumchromat 204.
Beerensaftfarbstoff-Indikator 37.
Benzaldimethon, Darstellung und Eigenschaften 260.
Benzaldimethon-Anhydrit, Darstellung und Eigenschaften 260.
Benzoesäure, Trennung von Saccharin 387, 390.
Benzoldämpfe, Absorption aus Gasen 192.
Berlinerblau-Reaktion 39.
Berylliumsalze der Ortho- und Pyrophosphorsäure 96.
Blausäure, Einwirkung auf Obst und Gemüse und quantitative Bestimmung 234.
Blausäurezahl der Zucker, Bedeutung bei der Analyse von Zuckergemischen 3.

Blei, Bestimmung als Bleisulfat 357. — Bestimmung des Schwefels 209. — Atomgewicht 218.
Bleiglanz, Bestimmung des Schwefels 209.
Bleisalze der Ortho- und Pyrophosphorsäure 96.
Blutlaugensalzlösung, Gelbfärbung bei Belichtung 349.
Bodenlehre 312.
Bodenproben, Untersuchung und Begutachtung 312.
Böden, Bestimmung des Nickels 366.
Bogenspektren, Aufnahme 130.
Bor, Bestimmung des elementaren Bors 68.
Borsäure, Titration gleichzeitig mit Phosphorsäure 69. — Kongorot als Reagens auf Borsäure 68.
Branntwein, Nachweis von Isopropylalkohol 73. — Siehe auch unter Trinkbranntwein.
Braunkohlenteer-Leichtöl, Nachweis und Bestimmung von Acetaldehyd 249.
Brechnuss, Bestimmung der Alkaloide 394.
Bromid, Nachweis neben Jodid 151. — Bestimmung von Spuren 154. — Bestimmung neben Chlorid und Jodid 153.
Bromwasserstoffsäure, Bestimmung als Silberbromid 359. — Siehe auch Bromid.
Bronze, Bestimmung des Phosphors 65.
Büretten 52; zum Nachfüllen 163. — Eichung 127.
Bürettenflüssigkeit, kritische Konzentration 175.
Buttersäure, Bestimmung 227; neben Essigsäure 226.

Cadmium, Bestimmung als Cadmiumtetrajodo-Kupferäthylendiamin 340. — Atomgewicht 218.
Caesium, Bestimmung des Atomgewichts 220.
Calcium, Bestimmung als Calciumoxalat 358. — Radiometrische Bestimmung 144. — Technische Methode zur maßanalytischen Bestimmung im Wasser 374. — Trennung und Bestimmung neben viel Magnesium 460.
Calcium-ortho- und -pyrophosphate, Darstellung und Eigenschaften 91.
Calvados (Apfelbranntwein) Untersuchung 76.
Campher, Bestimmung in Campherspirituslösungen 319.
Campher-Naphthalinmischung, Untersuchung 385.
Campherspirituslösungen, Bestimmung des Camphers 319.
Candlenussöl, Bromprodukte der Fettsäuren 383.
Carbo medicinalis, Nachweis kleiner Mengen von Cyan 392.
Carbonat-Ion, Bestimmung 143.
Carboxylgruppen, Titrierung in Aminosäuren, Polypeptiden usw. mit wässrigen Lösungen 466.
Casein, Bestimmung von Fett 469, 470. — Handelscasein, Analyse 470. — Verfälschung 155.
Cerium, Atomgewicht 218. — Bestimmung des Atomgewichtes 220.
Chemische Nomogramme 451.
Chemische Zeichensprache 452.
Chinin, Nachweisung und Bestimmung mit Arsenmolybdänsäurereagens 477.
Chlor, freies, Bestimmung im Wasser 376. — Bestimmung, kleiner Mengen mit Dimethyl-para-phenylen-diamin-hydrochlorid 378. — in Anwesenheit von Permanganat oder Manganhydroxyd 379.
β-Chloräthyldichlorarsin, Eigenschaften 287.
Chloramin, Verwendung zur Zinntitrierung 1.
Chlorarsine, Reaktion mit Natriumsulfid 285.
o-Chlorbenzaldimethon, Darstellung und Eigenschaften 265.
o-Chlorbenzaldimethon-Anhydrid, Eigenschaften 265.
Chlorid, Bestimmung neben Bromid 151; neben Bromid und Jodid 153. — Bestimmung von Spuren 154.
Chloroformprobe des Mehles 230.
Chlorwasserstoffsäure, Bestimmung als Silberchlorid 359. — Siehe auch unter Salzsäuregas und unter Chlorid.
Chlorzuckerzahl der Milch 232.

Chrom, qualitative Trennung von Aluminium und Eisen 300. — Nachweis neben Mangan und Eisen 370. — Maßanalytische Bestimmung in essigsaurer Lösung 426.

Chromat-Ion, Bestimmung 143.

Chromhydroxyd, Trennung von Mangan in Gegenwart von grösseren Mengen, von Bariumphosphat 369; von Strontiumphosphat 369.

Chromstahl, Bestimmung des Mangans 458.

Citral, Reaktion mit Methon 253.

Citronellaldimethon, Eigenschaften 252.

Citronensäurelösungen, technische, Bestimmung der Phosphate 68.

Crotonaldimethon, Eigenschaften 252.

Crotonaldimethon-Anhydrid, Eigenschaften 252.

Cuminaldimethon, Darstellung und Eigenschaften 263.

Cuminaldimethon-Anhydrid, Darstellung und Eigenschaften 263.

Cyan, Nachweis kleiner Mengen in Carbo medicinalis 392.

Cyanwasserstoffsäure, Bestimmung in Limabohnen unter besonderer Berücksichtigung der für die Glycosidspaltung günstigsten Wasserstoff-Ionenkonzentration 234. — Siehe auch unter Blausäure.

Dampfdichte, mikroanalytische Bestimmung 169.

Dampfkesselspeisewasser, Prüfung auf darin während des Betriebes enthaltene Gase 379.

Destillationsapparate 47.

Destillationsaufsätze 47.

Destillationskühler, mit Rückflusskühler kombiniert 47.

Dialysator 150.

Dialyse, Einfluss der Temperatur auf die Dialysiergeschwindigkeit 148. — kleiner Flüssigkeitsvolumina 149. — Geschwindigkeit verschiedener organischer und anorganischer Substanzen und Beeinflussung derselben durch Säuren und Basen 149. — Gleitdialyse 151. — Elektrodialyse 148. — Betrachtungen über die Methoden 149.

Dimethylaminobenzaldimethon, Darstellung und Eigenschaften 266.

Dimethyl-para-phenylen-diaminhydrochlorid, zur Bestimmung des freien Chlors 378.

Diphenylamin als reversibler oxydimetrischer Indikator 112.

Diphenyl-carbazid, Verwendung als Indikator 344. — Darstellung 344. — Oxydation 346.

Diphenyl-carbazon, Verwendung als Indikator 344. — Darstellung 344.

Doppelbrechung 138.

Düngemittel, Bestimmung des Stickstoffs 313. — Untersuchung und Begutachtung 312.

Dysprosium, Atomgewicht 218.

Edelsteine, synthetische 381.

Eihäute, Prolingehalt 465.

Einfadenelektrometer 139.

Eintauchrefraktometer, Tabellen 451.

Eisen, Nachweis neben Chrom und Mangan 370. — Nachweis und Bestimmung sowie seine Trennung von anderen Elementen 62, 300, 366. — Gewichtsbestimmung als Eisenoxyd 301. — Permanganattitration mit Erioglaucin A (G) und Eriogrün B (G) als Indikatoren 125. — Makrotitration 126; Mikrotitration 128. — Radiometrische Bestimmung 144. — Colorimetrische Methode zur Bestimmung im Wasser 375. — Qualitative Trennung von Chrom und Aluminium 300. — Siehe auch unter Ferri und Ferro und unter Roheisen.

Eisenhydroxyd, Trennung von Mangan in Gegenwart, von grösseren Mengen von Bariumphosphat 369; von Strontiumphosphat 369.

Eisenlegierungen, Nachweis von geringen Mengen von Mangan 371.

Eisenoxyd, geglühtes, Auflösung 302.

Eisessig, Gehaltsbestimmung 221. — Analyse 222.

Eiweißkörper, fermentative Zerlegung 475.

Eiweißstoffe, Analyse 462. — Physiologisch-chemische Forschungen 380.

Elastin, Prolingehalt 465.

Elektrische Laboratoriumsöfen 55.

Elektrodialyse 148.
Elektrolyteisen als Reduktor 1.
Elektrometrische Titration, einfache Vorrichtung zu ihrer Durchführung 280.
Emissionsspektralanalyse 213.
Enzianbranntweine, Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Ölen 71.
Erbium, Atomgewicht 218. — Bestimmung des Atomgewichtes 220.
Erdalkali - Orthophosphate, Darstellung und Eigenschaften 91.
Erdalkali-Pyrophosphate, Darstellung und Eigenschaften 91.
Erdöl, Untersuchung 380.
Erioglaucin A (G), als Indikator 114; als Indikator bei der Permanganattitration von Eisen 125.
Eriogrün B (G), als Indikator 115; als Indikator bei der Permanganattitration von Eisen 125.
Ernährungslehre, praktische 380.
Erythrosin, Trennung und Identifizierung 305.
Erze, Prüfung auf Wolfram 268. — Colorimetrische Bestimmung von Mangan 457.
Essigsäure, quantitative Bestimmung 227; neben Butter- und Propionsäure 226; in Essigsäureanhydrid 227. — Bestimmung kleiner Mengen von Essigsäureanhydrid 228; von Propionsäure 225. — Analyse 221. — Beziehung zwischen Erstarrungspunkt und Gehalt 222. — Gefrierpunkte und spezifische Gewichte bei verschiedenen Konzentrationen 223. — Oxydation durch verschiedene Metallchromate, verglichen mit der Oxydation durch Silberbichromat bei der Bestimmung von Kohlenstoff nach der Silberchromschwefelsäure-Methode 224.
Essigsäureanhydrid, gasometrische Bestimmung 227; Bestimmung, von Essigsäure 227; von Verunreinigungen 226; Bestimmung kleiner Mengen in Essigsäure 228. — Analyse 221, 227, 228.
Essigsäure-Homologe, Chromatoxydation 222.
Ester, Bestimmung im Trinkbranntwein 309.
Extraktionsapparate 48, 148.
Farbreaktion, mikrochemische, des Schwefels 283.
Farbstoffe, Reaktionen mit salpetriger Säure 308. — Analytische Bestimmung in Flotten 305. — Synthetische Farbstoffe, Untersuchung 380. — Optische Anisotropie 138.
Farbumschlagprüfer, automatischer 61.
Felle, Untersuchung 380.
Ferrirhodanid-Reaktion 40.
Ferrisalze, Fällung durch Ammoniumsulfid 303. — Siehe auch unter Eisen.
Ferrocyanid, Bestimmung 164.
Ferrocyankalium, siehe Kaliumferrocyanid.
Ferrocyanwasserstoffsäure, manganometrische Bestimmung 111. — Permanganattitration bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure 120.
Ferrolegierungen, Bestimmung des Schwefels 269.
Ferrosalzlösungen, Beständigkeit gegen den Luftsauerstoff 64. — Oxydation und Fällung 301.
Ferrotartratreagens 234.
Ferroverbindungen, maßanalytische Bestimmung mit Kaliumjodat 62. — Bestimmung, in Gesteinen 65; in Silicatgesteinen 64. — Siehe auch unter Eisen.
Fett, Bestimmung, in Milch und Sahnebonbons 233; in Casein 469, 470.
Fette, Nachweis der Zersetzungsstoffe 345. — Gebleichte Fette, Feststellung eines Chromgehaltes 345.
Filtrierapparate 50.
Filtriervorrichtung zum Absaugen kleiner Niederschlagsmengen 50.
Fleisch, Untersuchung 380.
Flüssigkeiten, Bestimmung der Refraktion kleiner Mengen 133. — Flüchtige Flüssigkeiten, Wiedergewinnung durch Destillation 58. — Leichtflüchtige Flüssigkeiten, Entwässerung 52.
Flüssigkeitspumpe aus Glas für Laboratoriumszwecke 54.
Fluorescenzlampen, Anwendung 454.

Formaldehyd, Nachweis mittels Methons 241. — Bestimmung und Trennung von Acetaldehyd mittels Methons 321. — Bildung bei der Reaktion von Nitrobenzol mit Natriummethylalkoholat 248.
Formaldimethon, Darstellung und Eigenschaften 247.
Fraktionierkolonne für Laboratoriumszwecke 47.
Funkenspektren, Aufnahme 130.
Furfuraldimethon, Darstellung und Eigenschaften 267.
Furfuraldimethon-Anhydrid, Darstellung und Eigenschaften 267.
Fuselöl, quantitative Bestimmung geringer Mengen in Trinkbranntwein 311.
Futtermittel, Untersuchung und Begutachtung 312.
Futtermittellehre 312.

Gasdruckregler 57.
Gase, Nachweis in Dampfkesselspeisewasser während des Betriebs 379. — Gasdichtes Verbindungsstück für rotierende Laboratoriumsapparate 58. — Absorption von Äther-, Alkohol-, Benzoldämpfen usw. 192. — Reduktionstabelle für Heizwert und Volumen 451.
Gasentwicklungsapparat, insbesondere für höhere Temperaturen 56.
Gaswasser, Bestimmung des Phenols 194.
Gelatine, Untersuchung 380.
Gemüse, Einwirkung und Bestimmung von Blausäure 234.
Gesamtsäure, Bestimmung im Wein 184.
Gesteine, Bestimmung von Ferro-Eisen 65.
Getreide, rotes, mit Strychnin vergiftetes, Untersuchung 385.
Glandulae Thyreoideae, Bestimmung von Jod 237.
Glas, Bohren von Löchern 59.
Glasabsperrhahn für Absorptions- und Reaktionsrohre 56.
Gleitdialyse 151.
Glycerinaldehyd, Reaktion mit Methon 244, 257.
Glycerinaldimethon, Darstellung und Eigenschaften 256. — Benzoylverbindung 257.
Glycerinaldimethon-Anhydrid, Darstellung und Eigenschaften 256.
Glyceroselösung, Darstellung 257.
Glykolaldehyd, Darstellung 253.
Glykolaldimethon, Eigenschaften 253.
Glyoxaldimethon, Darstellung und Eigenschaften 257.
Glyoxylsäure, Reaktion mit Methon 244.
Glyoxylsäuredimethon, Darstellung und Eigenschaften 259.
Glyoxylsäuredimethon-Anhydrid, Darstellung und Eigenschaften 260. — Darstellung und Eigenschaften des Äthylesters 260.
Halogen, Bestimmung in organischer Substanz 239.
Halogenzahlen des Leinöls 382.
Harn, quantitative Bestimmung der organischen Arsinsäuren 478.
Harze, santoninhaltige, Bestimmung des Santoningehaltes 398.
Häute, Untersuchung 380.
Heber, automatische 55.
Heizplatten 59.
Helium, Atomgewicht 218.
Hellgrün SF, gelblich, Trennung und Identifizierung 305.
Herba Artemisiae, Bestimmung des Santoningehaltes 398.
Hexabromäthylstearat, Schmelzpunkt 382.
Hexamethylentetramin, Bestimmung 240.
Hochtemperaturöfen 52.
Holzgeistöl, Nachweis und Bestimmung von Acetaldehyd 249.
Hormone 380.
Hühnereier, Prolingehalt 465.
Hydrazin, Bestimmung 163.
Hydroresorcin, Reaktion mit Isatin 268.
Hydroxydlösungen, sehr verdünnte, Korrekturen für die Bestimmung von Ionenkonzentrationen 146.
Hydroxyl-Ionen, Bestimmung 143.

Indigo, synthetischer, Analyse mit Hilfe von Titan (3)-chlorid 307.
Indigoblau, Bestimmung 308.
Indigodisulfosäure, Trennung und Identifizierung 305.
Indigosulfosäure als Indikator 113.
Indikatoren, Anwendung des Yatrens als einfarbiger amphoterer Indikator 12. — Indikator, aus Beerensaftfarbstoff 37; zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure 67. — Reversible oxydimetrische Indikatoren 111. — Radioelemente als Indikatoren 138. — Empfindlichkeit 175, 330.
Insektenvertilgungsmittel, Analyse 385.
Interferometrie 133.
Invertzucker-Traubenzuckergemische, Untersuchung 3.
Ionenkonzentrationen, Korrekturen für die Bestimmung in sehr verdünnten Hydroxydlösungen 146.
Isatin, Reaktion, mit Methon 267; mit Hydroresorcin 268.
Isobutylalkohol, Spezifische Farbreaktion 349.
Isopropylalkohol, Nachweis in Branntweinen, Spiritussen und Tinkturen 73.
Isotopenforschung 221.
Iso-Valeraldimethon, Bildung und Eigenschaften 251.
Iso-Valeraldimethon-Anhydrid, Bildung und Eigenschaften 251.

Jod, Titrimetrische Bestimmung 239. — Bestimmung, in Glandulae Thyreoideae und organischen Substanzen 237; in Schilddrüsen 238; in organischer Substanz 239,240. — Atomgewicht 218.
Jodid, Nachweis neben Bromid 151. — Bestimmung neben Bromid und Chlorid 153.
Jodometrie eines Gemenges von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat 401.
Jodoxydimetrische Bestimmungen 161.
Jodwasserstoffsäure, Bestimmung als Silberjodid 360.
Jodzahl, von Leinöl und Petroleumölen 384.

Kakao, Tanningehalt 233.
Kaliammonsalpeter, Bestimmung des Stickstoffs 315.
Kalilauge, Titration 180.
Kalisalpeter, Bestimmung des Stickstoffs 315.
Kalium „schweres", Messung der Radioaktivität 218. — Atomgewicht 218.
Kaliumferrocyanid, Färbung durch Nitrosobenzol u. Nitrosodimethylanilin 351.
Kalium-Kupfer-Phosphat-Darstellung 88.
Kaliumpermanganat Absorptionsspektrum 117. — Abbau bei Oxydationsreaktionen zu festen Manganoxyden 407.
Kalkdruckverfahren zur Herstellung von wasserfreiem Alkohol 453.
Kalkwasser, Titration 182.
Kaltextraktionsapparat 50.
Karlsbader Salz, Bestimmung von Sulfat 207.
Katadyn siehe Wassersterilisierung.
Kesselspeisewasser, Prüfung auf darin während des Betriebes enthaltene Gase 379.
Kindermehl, Bestimmung der Stärke 231.
Kjeldahl-Aufschlussapparat 60.
Kobalt, Reaktion 366. — Nachweis und Bestimmung 366. — Atomgewicht 218.
Kobaltgläser, Ersatz 59.
Kodein, Farbreaktion mit Mannit 69.
Kohle, Apparat für die Schwimmaufbereitungsprobe von kleinen Kohlen 58.
Kohlensäure, Nachweis in Dampfkesselspeisewasser während des Betriebs 379.
Kohlenstoff, Bestimmung in organischen Substanzen 144. — Bestimmung nach der Silberchromatmethode 224. — Atomgewicht 218.
Kohlenteerfarbstoffe, Abscheidung 305.
Kolophonium, qualitativer Nachweis in Seifen 41.
Kompensationscolorimeter 458.

Komplexe Salze oder Ionen, Nachweis der Gegenwart oder Abwesenheit in verdünnten wässrigen Lösungen 147.
Kreatin, Bestimmung 462.
Kreatinin, Bestimmung 462.
Kresol, Bestimmung, in Kresolseifenlösungen 192; in Kresolseifenpräparaten 200. — m-Kresol, Bestimmung in Kresolgemischen 187.
Kresole, bromometrische Bestimmung 186, 197.
Kresolgemische, Bestimmung von Metakresol 187. — Analyse 201.
Kresolseifenlösungen, Zusammensetzung 199.
Kresolseifenpräparate, Bestimmung des Kresols 200.
Kryolaczahl der Milch 232.
Kryoskopie der Milch 232.
Kühler 47.
Kupfer, Trennung von Quecksilber 339. — Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf seine Verdrängung aus Lösungen bei hohen Drucken und Temperaturen 146. — Atomgewicht 220.
Kupferdiäthylendiaminnitrat (Kupränitrat), Darstellung 338. — Als Reagens zur Bestimmung von Quecksilber 335.
Kupfergefässe, Anwendung bei der Extraktion 50.
Kupfer-Kalium-Phosphat, Darstellung 88.
Kupfer-Natrium-Pyrophosphat, Darstellung 88.
Kupraenitrat, (Kupferdiäthylendiaminnitrat) Darstellung 338. — Als Reagens zur Bestimmung von Quecksilber 335.
Krystallisationsvorgänge, Demonstration mittels des Toeplerschen Schlierenmikroskopes 138.

Laboratoriumsmischmaschine für feste Körper 62.
Laboratoriumsöfen, elektrische 55.
Laboratoriumsozonisator für hohe Ozonkonzentrationen 56.
Laboratoriumsrührer 51; elektrische 51.
Laboratoriumsströmungsmesser aus Glas 57.
Lebensmittel, Bestimmung von Teerfarbstoffen 78. — Ermittelung der flüchtigen Stoffe 236. — Gehalt und Bestimmung von Tryptophan 462.
Leder, Untersuchung 380.
Legierungen, colorimetrische Bestimmung von Mangan 457.
Leim, Untersuchung 380.
Leinöl, unlösliche Bromide 382. — Jodzahl 384.
Leitfähigkeitstitration, visuelle, praktische Anwendungen 363.
Licht, Brechung 133.
Liebigkühler, Verwendung als Rückflusskühler nach dem Gegenstromprinzip 47.
Limabohnen, Bestimmung von Cyanwasserstoffsäure unter besonderer Berücksichtigung der für die Glycosidspaltung günstigsten Wasserstoff-Ionenkonzentration 234.
Linoldilinolenbromglycerid, Schmelzpunkt 382.
Liquor Cresoli saponatus, Fehler in der Prüfungsvorschrift des D.A.B.V. 190.
Lithium, Atomgewicht 218.
Lösetrichter 51.
Löslichkeitsbestimmung, Verfahren, das auf Übersättigung bei Trübungstitrationen beruht, 145.
Luft, Gemische mit Paraffinkohlenwasserstoffen, Entzündlichkeit durch Induktionsfunken 62.
Lysol, Analyse 187.
Magnesium, Nachweis kleinster Mengen 345. — Technische Methode zur maßanalytischen Bestimmung im Wasser 374. — Trennung und Bestimmung neben wenig Calcium 460.
Magnesiumorthophosphate Eigenschaften 95.
Magnesiumphosphat, Darstellung des reinen tertiären 107.
Magnesiumpyrophosphate, Darstellung und Eigenschaften 95.
Malachitgrün, maßanalytische Bestimmung mit Titan(3)sulfat- und Titan(3)chloridlösungen 308.
Malonaldehyd, Darstellung 259.

Malonaltetramethon, Darstellung und Eigenschaften 259.
Mangan, mikrochemische Reaktion 371. — Nachweis, in Gegenwart von Phosphaten und (Oxalaten) 369; neben Eisen und Chrom 370; kleiner Mengen in Roheisen und Eisenlegierungen 371. — Nachweis und Bestimmung sowie seine Trennung von anderen Elementen 366, 456. — Maßanalytische Bestimmung mit Kaliumpermanganat 407. — Nachweis und Bestimmung, geringer Mengen im Wasser 375; colorimetrische Bestimmung, geringer Mengen in Gegenwart von Eisen 456; in Stahl, Legierungen und Erzen 457; im Chromstahl 458; Bestimmung in kieselsäurehaltigem Material 459. — Trennung von Fe $(OH)_3$, Cr $(OH)_3$ und Al $(OH)_3$ in Gegenwart von Strontiumphosphat 369; von grösseren Mengen von Bariumphosphat 369. — Bildung komplexer Oxalate 367. — Oxydation 458, in essigsaurer Lösung 409, in mineralsaurer Lösung 416.
Manganerze, Pipetten für Serienanalysen 53.
Manganioxyd, Isomerie mit Manganomanganit 424.
Manganohydroxyd, Autoxydation 368.
Manganomanganit, Isomerie mit Manganioxyd 424.
Mannit, Farbenreaktionen mit Phenol 69.
Mannitbenzal, Eigenschaften und Krystallform 446.
Marmeladen, Zuckerbestimmung 3.
Martiusgelb, Bestimmung in Lebensmitteln 78.
Maßanalytische Verfahren und deren Anwendung in Zellstoff-Fabriken 363.
Maximalexpansion des Mehles, Bestimmung 229.
Mehl, Bestimmung, des Wasserbindungsvermögens 229; der Maximalexpansion 229. — Chloroformprobe für die Beurteilung der Qualität der Stärkesorten 230. — Beurteilung nach dem Sandgehalt durch die Kauprobe 230. — Backfähigkeit 229. — Vergleichende Laboratoriums- und Grossbackversuche 230. — Bestimmung der Maximalexpansion 229.
Mehlometer 230.
Messing, Bestimmung des Phosphors 65.
Metalle, spektralanalytischer Nachweis der Verteilung von Verunreinigungen 133.
Metaphosphat, Nachweis neben Ortho- und Pyrophosphat auch in Gegenwart von Natriumfluorid 66.
Methon als Aldehydreagens 241; Verbindung mit Chloroform und Alkalilauge 245; Reaktion mit Glycerinaldehyd 257; mit Isatin 267; mit Oxymethylfurfurol 267. — Darstellung und Eigenschaften 245.
Methon-Anhydrid, Darstellung 247.
Methylalkohol, Nachweis in Spirituosen und Tinkturen 236.
Methyldimethon, Darstellung und Eigenschaften 247.
Methyldimethon-Anhydrid, Darstellung und Eigenschaften 248.
Methylglyoxaldimethon, Darstellung und Eigenschaften 258.
Mikroanalyse, radiometrische 139.
Mikrobrenner 59.
Mikrochemie 130.
Mikrocolorimeter ohne Prismenoptik 72.
Milch, Bestimmung des Fettes 233. — Untersuchung 380. — Kryoskopie, Kryolaczahl und Chlorzuckerzahl 232. — Refraktometrie 451. — Beurteilung 232.
Milchbonbons, Fettbestimmung 233.
Milchsäure, quantitative Bestimmung kleiner Mengen 471.
Milchsäurealdehyd, Darstellung und Verhalten gegen Methon 258.
Mischmaschine für feste Körper 62.
Mischungsformeln 452.
Mitfällung von Niederschlägen 145.
Molekulargewichtsbestimmung, mikroanalytische 169.
Molybdänstahl, Bestimmung des Schwefels 270.
Monoaminosäuren, Nachweis und Bestimmung 464.
Monochloracetaldehyd, Reaktion mit Methon 244, 254.

Monochromatisches Licht. Arbeiten im monochromatischen Licht 133.
Morphin, Farbreaktion mit Mannit 69, 393.
Mühle, zur Zerkleinerung von Früchten in Gegenwart von Flüssigkeiten 62.

Nachfüllbürette 163.
Naphthalin, als Insekten- und Schädlingsvertilgungsmittel 385.
Naphthalin-Camphermischung, Untersuchung 385.
α-Naphthol, Farbreaktion mit Mannit 69.
β-Naphthol, Farbreaktion mit Mannit 69.
Naphtholgelb S, Trennung und Identifizierung 305.
Natriumhydrophosphat, Reaktion mit Silbernitrat 32.
Natriumhypophosphit als Arsenreagens 319.
Natriumphosphat, sekundäres, Umwandlung in Natriumpyrophosphat durch Erhitzen auf höhere Temperaturen 15.
Natrium-Kupfer-Pyrophosphat, Darstellung 88.
Natriummethylalkoholat, Bildung von Formaldehyd bei der Reaktion mit Nitrobenzol 248.
Natriumsulfid, Reaktion mit Chlorarsinen 285.
Natriumuranylpyrophosphat, Bildung 23.
Natronsalpeter, Bestimmung des Stickstoffs 315.
Nebennieren, Bestimmung des Adrenalins 158.
Nebennierenpulver, Bestimmung des Adrenalins 158.
Neon, Atomgewicht 218.
Nickel, Nachweis und Bestimmung 366. — Bestimmung, als Nickeldimethylglyoxim 354; in Böden 366. — Atomgewicht 218.
Niederschläge, Apparat zum automatischen Auswaschen 51.
Nitrat, volumetrische Bestimmung 317. — Colorimetrische Bestimmung 317. — Bestimmung neben Nitrit 316.
Nitratstickstoff, Bestimmung 313.
Nitrilverfahren, Anwendungen 3.
Nitrit, Bestimmung neben Nitrat 316.
Nitritstickstoff, Bestimmung 313.
Nitrobenzol, Bildung von Formaldehyd bei der Reaktion mit Natriummethylalkoholat 248.
Niveauhöhen, Vorrichtung zur Regelung von konstanten Niveauhöhen 55.
Nomogramme, chemische 451.
Normung von Reagensgläsern 59.
Nucleinsäuren, Verhalten 467. — Analyse 468.

Obst, Einwirkung von Blausäure 234.
Obstresterbranntweine, mit unnormalem Geruch und Geschmack 76.
Obstwein, Nachweis im Traubenwein 441. — Gehalt an Sorbit 447.
Öfen, elektrische 55.
Oenantholdimethon, Darstellung und Eigenschaften 251.
Oenantholdimethon-Anhydrid, Darstellung und Eigenschaften 251.
Öle, Nachweis der Zersetzungsstoffe 345.
Orange I, Trennung und Identifizierung 305.
Organische Stoffe, Bestimmung durch Chromsäureoxydation 69.
Organische Substanzen, Bestimmung des Jods 237; des Selens 366. — Automatische Verbrennung und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung 461.
Organische Verbindungen, Schmelzpunkttabelle 451.
Organische Warenkunde, Handbuch 379.
Orthophosphat, sekundäres, Reaktion gegen Thymolblau und Phenolphthalein 31. — Nachweis neben Pyro- und Metaphosphat, auch in Gegenwart von Natriumfluorid 66. — Beryllium-Aluminium- und Bleisalze 96.
Orthophosphorsäure, Bestimmung 81. — Titration 94. — Trennung von Pyrophosphorsäure 18, 81.
Oxalat-Ion, Bestimmung 143.
Oxalsäure, Nachweis 367. — Bestimmung als Calciumoxalat 361.
p-Oxybenzaldimethon, Darstellung und Eigenschaften 263.

p-Oxybenzaldimethon-Anhydrid, Darstellung und Eigenschaften 263. — Acetylverbindung 264; Benzoylverbindung 264.
Oxydierbarkeit des Trinkwassers, Bestimmung 235.
Oxydimetrische reversible Indikatoren 111.
Oxymethylfurfurol, Reaktion mit Methon 267.
Ozonisator für hohe Ozonkonzentrationen 56.

Paraffinkohlenwasserstoffe, Gemische mit Luft, Entzündlichkeit durch Induktionsfunken 62.
Parasaccharin, Bestimmung 388.
Peptone, Darstellung 475.
Perillaöl, Bromprodukte der Fettsäuren 383.
Permanganatlösung, Titerstellung 121. — Analyse des bei längerem Stehen sich abscheidenden Niederschlages 437. — Grenze der Wahrnehmbarkeit der Eigenfärbung 116.
Petroleum, amerikanisches, Unterscheidung vom russischen 42.
Petroleumöle, Jodzahl 384.
Phenacetin, Farbenreaktion mit Mannit 69.
Phenol, bromometrische Bestimmung 186. — Bestimmung in Gaswässern 194.
Phenole, bromometrische Bestimmung 200. — Bestimmung im Rohammoniakwasser der Kokereien und Gasanstalten 192.
Phenolgemische, quantitative Entfernung des Wassers 191.
Phenylhydroresorcin als Aldehydreagens 246.
Phosphate, Bestimmung in technischen Citronen- und Weinsäurelösungen 68. — Siehe auch unter Phosphorsäure.
Phosphatgemische, saure, Überführung in die Neutralsalzgemische 32.
Phosphor, Reaktion mit Kaliumjodat 66. — Volumetrische Bestimmung 67; Bestimmung, in Messing und Bronze 65; kleiner Mengen in Proteinen 469. — Atomgewicht 218.
Phosphorsäure, Nachweis mittels Ammonmolybdats und Benzidins 299. — Volumetrische Bestimmung 67; neben Borsäure 69. — Mikroanalytische Bestimmung auf radiometrischem Wege 141. — Abscheidung im qualitativen Analysengang mit Zirkonsalz 65. — Siehe auch unter Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure und unter Phosphate.
Phosphorwolframsäurereagens, zur colorimetrischen Adrenalinbestimmung, Herstellung 157.
Physikalische Chemie, Lehrbuch in elementarer Darstellung 450.
Pigmentfarben, künstliche, organische und ihre Anwendungsgebiete 380.
Pikrinsäure, Bestimmung in Lebensmitteln 78.
Piperonaldimethon, Darstellung und Eigenschaften 266.
Piperonaldimethon-Anhydrid, Darstellung und Eigenschaften 266.
Pipetten 53; geeichte für die Kaliindustrie 53; automatische für Serienanalysen von Mangan- und Eisenerzen 53; zum gefahrlosen Ansaugen von Flüssigkeiten 53.
Platin, Atomgewicht 218.
Podophyllin, Wertbestimmung 395.
Polypeptide, Titrierung von Amino- und Carboxylgruppen mit wässrigen Lösungen 466.
Ponceau 3R, Trennung und Identifizierung 305.
Porzellannutschen mit heiz- und kühlbarem Siebboden 50.
Präzipitatsalben, Bestimmung von Quecksilber 393.
Präzisionsbüretten 52.
Prolin, Gehalt von Eihäuten und Hühnereiern 465; von Elastin 465.
Propionaldimethon, Eigenschaften 251.
Propionaldimethon-Anhydrid, Eigenschaften 251.
Propionsäure, Bestimmung 227; Bestimmung in Essigsäure 225; neben Essigsäure 226.
Protein, Reaktion 463.
Proteine, Bestimmung kleiner Mengen von Phosphor 469.

Pumpe aus Glas für Flüssigkeiten für Laboratoriumszwecke 54.
Pyrit, Bestimmung des Schwefels207.
Pyrophosphat, Bestimmung 21; neben Orthophosphat 26, 108. — Quaternäres. Reaktion gegen Phenolphthalein 31. — Nachweis neben Ortho- und Metaphosphat auch in Gegenwart von Natriumfluorid 66.
Pyrophosphorsäure, Reaktionen 82. — Bestimmung 84. — Trennung von Orthophosphorsäure 18, 81. — Fällung mit Metallsalzlösungen 21; neben Orthophosphorsäure mit Zinkacetat 18. — Bildung von Komplexsalzen mit Schwermetallen 29. — Analytische Studien 14. — Kupferverbindungen 87. — Beryllium-, Aluminium- und Bleisalze 96.

Qualitative Analyse, Lehrbuch363. — Repititorienbuch 364.
Quantitative Emissionsspektralanalyse 213.
Quecksilber, Nachweis kleinster Mengen 345. — Nachweis und Bestimmung in Acetylenessigsäure 224. — Bestimmung als Quecksilbertetrajodo-Kupferäthylendiamin 234; als Quecksilbersulfid 355; in Quecksilberoxyd- und Präzipitatsalben 393. — Trennung von Kupfer 339.
Quecksilbercyanidpastillen, Wertbestimmung 395.
Quecksilberoxycyanidpastillen, Wertbestimmung 395.
Quecksilberoxydsalben, Bestimmung von Quecksilber 393.
Quecksilberventil, fettfreies, mit porösen Glasplatten 57.

Radioaktive Substanzen, Bestimmung der Masse 139.
Radioaktivität 138.
Radioelemente als Indikatoren 138.
Radiometrische Mikroanalyse 139.
Rationelle Äquivalentgewichte 120.
Reagensgläser, Normung 59.
Reagenzien des Deutschen Arzneibuchs 6. Ausgabe 302.
Reaktionen des Deutschen Arzneibuchs 6. Ausgabe 392.
Reduktor aus Elektrolyteisen 1.
Refraktometrie 133; der Milch 451.
Resorcin, Farbreaktion mit Mannit 69.
Rhenium, Bestimmung des Atomgewichtes 221.
Rhodan, jodometrische Bestimmung 278.
Rhodanwasserstoffsäure, Bestimmung 165; Bestimmung als Silberrhodanid 360.
Röhrenofen, elektrischer, für Temperaturen bis 1300° 56.
Rohammoniakwasser, Bestimmung der Phenole 192.
Roheisen, Nachweis geringer Mengen Mangan 371. — Bestimmung des Schwefels 269. — Siehe auch unter Eisen.
Rückflusskühler 47.
Rührer 51. — Rotierende Rührer mit auswechselbarem Rührkörper 51.
Russisches Petroleum, Unterscheidung vom amerikanischen 42.
Saatwaren, Untersuchung und Begutachtung 312.
Saccharin, Untersuchung und Trennung von Benzoesäure 387. — Trennung von Benzoesäure 390.
Saccharinnatrium, Prüfung 388.
Saccharose, Bestimmung mit alkalischer Jodlösung 79.
Sahnebonbons, Fettbestimmung 233.
Salicylaldimethon-Anhydrid, Darstellung und Eigenschaften 264. — Acetylverbindung, Darstellung und Eigenschaften 265. — Benzoylverbindung, Darstellung und Eigenschaften 265.
Salpetersäure siehe unter Nitrat.
Salpetrige Säure siehe unter Nitrit.
Salzsäuregas, zu quantitativen Trennungen und Bestimmungen durch Verflüchtigung 147.
Samarium, Atomgewicht 218.
Sandgehalt, des Mehles, Bestimmung durch die Kauprobe 230.
Santonin, Bestimmung des Gehaltes in Herba Artemisiae und in santoninhaltigen Harzen 398.
Saponindrogen, Wertbestimmung 396.

Sauermilchpulver, Wasserbestimmung 236.
Sauerstoff, Nachweis in Dampfkesselspeisewasser während des Betriebs 379.
Saugflasche für die quantitative Analyse 54.
Schädlingsvertilgungsmittel, Analyse 385.
Scheidetrichter 50.
Schilddrüsen, Bestimmung der Trockensubstanz 70; des Jods 238.
Schlierenbeobachtung 134; 137.
Schlierenmethode, Ersatz durch refraktometrische Messungen 138.
Schlierenstärke, Unterscheidung und Messung 135.
Schlierenversuche 133.
Schmelzen, krystallin-flüssige, Erscheinungen, hervorgerufen durch magnetische, elektrische und mechanische Kräfte 138.
Schmelzpunkttabelle der organischen Verbindungen 451.
Schnelldialysator 150.
Schüttelmaschine 58.
Schwefel, mikrochemische Farbreaktion 283. — Bestimmung in Bleiglanz und metallischem Blei 209. — Bestimmung in unlegierten Stählen, legierten Stählen, Roheisen und Ferrolegierungen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom 269; Atomgewicht 218.
Schwefelammoniumgruppe, Fällung 369. — Trennung 369.
Schwefelkohlenstoff, seine Eigenschaften, Herstellung und Verwendung 381.
Schwefelsäure, Bestimmung als Bariumsulfat 361; volumetrische Bestimmung im Wasser 372; technische Methode zur maßanalytischen Bestimmung im Wasser 374. — Siehe auch unter Sulfat.
Schwefelwasserstoff siehe unter Sulfid.
Schweflige Säure, Bestimmung 161. — Siehe auch unter Sulfit.
Schwimmaufbereitungsprobe, von Kleinkohle, Laboratoriumsapparat 58.
Seifen, qualitativer Nachweis von Kolophonium 41.
Selen, Bestimmung 364; Bestimmung, grösserer Mengen 365; in organischen (halogenfreien) Substanzen 366.
Selenige Säure, Bestimmung mittels Permanganats 365.
Siedestäbe, Entwicklung und Anwendung 60.
Siedesteinchen, Entwicklung und Anwendung 60.
Silber, Bestimmung als Silberchlorid 356. — Bestimmung des Atomgewichtes 220.
Silberpyrophosphat, Löslichkeit in Essigsäure und Natriumacetat 84.
Silbersalze, Reaktionen mit Pyrophosphorsäure 82.
Silicatgesteine, Bestimmung des Ferroeisens 64.
Silicium, Bestimmung 327.
Sorbit, Vorkommen im Obstwein 447.
Sorbitdibenzal-Verfahren, zum Nachweis von Obstwein im Traubenwein 441. — Eigenschaften 446.
Sorptionswaage 52.
Soxhletextraktionsapparat mit selbsttätiger Aufzeichnung der Extraktionszahlen 49.
Speisewasser für Dampfkessel, Nachweis von Gasen während des Betriebs 379.
Spektralanalyse zum Nachweis gleichmäßiger oder ungleichmäßiger Verteilung von Verunreinigungen in Metallen 133.
Spektrogramme, Aufnahme 132.
Spektroskopie 130.
Spirituosen, Nachweis von Methylalkohol 236.
Spiritusse, Nachweis von Isopropylalkohol 73.
Spritzflaschen für ätzende Flüssigkeiten 53.
Spritzflaschenventil 54.
Stärke, Bestimmung im Kindermehl 231. — Beurteilung der Qualität der Sorten 231.
Stahl, Bestimmung, des Schwefels 269; von Mangan 457; des Vanadiums 290.
Stickstoff, Bestimmung 313. — Mikroanalytische Bestimmung auf radiometrischem Wege 144.

Stickstoffbestimmungsapparat 47.
Strömungsmesser 57.
Strontium-, Ortho- und Pyrophosphate, Darstellung und Eigenschaften 91.
Strychnin, Bestimmung als Silicowolframat 393.
Strychninpulver, blaues, Untersuchung 385.
Sublimatpastillen, rhodanometrische Gehaltsbestimmung 397.
Sublimationsapparate 48.
Süsskraft, des Saccharins, Bestimmung 389.
Sulfat-Ion, radiometrische Bestimmung 143; maßanalytische Bestimmung 203. — Technische Methode zur maßanalytischen Bestimmung im Wasser 374. — Siehe auch unter Schwefelsäure.
Sulfid, jodometrische Bestimmung neben Sulfit und Thiosulfat 401.
Sulfit, jodometrische Bestimmung neben Sulfid und Thiosulfat 401.

Tannin, Gehalt im Kakao 233.
Tartrazin, Trennung und Identifizierung 305. — Abscheidung 305.
Teerfarbstoffe, Bestimmung in Lebensmitteln 78.
Teeröle, Bestimmung der sauren Bestandteile 191.
Tellur, Bestimmung 364.
Tellurige Säure, Einwirkung auf Kaliumpermanganat 365.
Tetrathionat, Reaktion mit Cyan 403; mit Natronlauge 403; mit Natriumbicarbonat 403.
Tetrathionsäure, siehe Tetrathionat.
Thiosulfat, jodometrische Bestimmung neben Sulfid und Sulfit 401.
Thioschwefelsäure siehe unter Thiosulfat.
Thorium-B als Indikator bei radiometrischen Bestimmungen 140.
Tiegel, analytische, Anwendung 62.
Tiegeldreiecke 61.
Tinkturen, Nachweis, von Isopropylalkohol 73; von Methylalkohol 236.
Titan, Bestimmung des Atomgewichtes 221.
Titrationen, Genauigkeit 175.
o-Toluolsulfonamid, Nachweis im Saccharin 389.
Traubenwein, Nachweis von Obstwein 441.
Trinkbranntwein, Bestimmung, der Ester 309; des Alkohols 309; geringer Mengen von Fuselöl 311; — Untersuchung 309.
Trinkwasser, Bestimmung der Oxydierbarkeit 235.
Trockenapparate 51.
Trockenrückstand, des Wassers, Bestimmung 235.
Tropfenfraktionierlokonne für Laboratoriumszwecke 47.
Trübungstitrationen, Anwendung zu Löslichkeitsbestimmungen 145.
Tryptophan, colorimetrische Bestimmung 462; Bestimmung in Lebensmitteln 462.
Turnbullsblau-Reaktion 39.

Uhrgläser, geschlitzte, für die Schnellelektroanalyse, Ersatz 59.
Ultrafiltration, theoretische Betrachtungen 149.
Ultra-Lampe ohne Quarz-Quecksilberlampe 60.
Uran, Atomgewicht 218. — Bestimmung des Atomgewichtes 221.
Urin siehe Harn.
Urteeröle, Bestimmung der sauren Bestandteile 191.

Vakuumsublimationsapparat 48.
Vanadinstahl, Bestimmung des Schwefels 270.
Vanadium, titrimetrische Bestimmung 345. — Bestimmung im Stahl 290. — Atomgewicht 218.
Vanillaldimethon, Darstellung und Eigenschaften 266.
Vanillaldimethon-Anhydrid. Darstellung und Eigenschaften 266.
Verbindungsstück, gasdichtes, für rotierende Laboratoriumsapparate 58.
Victoriagelb, Bestimmung in Lebensmitteln 78.
Vitamine, Methoden zum chemischen Nachweis 235. — Methodik der Vitaminprüfung 380.
Vitaminprüfung 380.

Vortrocknen von Analysensubstanzen 52.

Waagen 52.
Warenkunde, organische, Handbuch 379.
Waschflasche 54.
Wasser, Nachweis von Chlor bei Gegenwart von Permanganat oder Manganhydroxyd 379. — Bestimmung, der Oxydierbarkeit 235; des Trockenrückstandes 235; der temporären Härte 184; der Schwefelsäure 372; des Eisens 375; Bestimmung von geringen Mengen von Mangan 375; des freien Chlors 376; technische Methode zur maßanalytischen Bestimmung von Calcium, Magnesium und Sulfat-Ion 374; Bestimmung in Sauermilchpulver 232. — Quantitative Entfernung aus bei der Untersuchung phenolhaltiger Produkte abgeschiedenen Phenolgemischen 191.
Wasserbindungsvermögen des Mehles. Bestimmung 229.
Wassersterilisierung (Katadyn) 381,
Wasserstoff, Atomgewicht 218.
Wasserstoff-Ionen, Einfluss der Konzentration auf die Verdrängung des Kupfers aus Lösungen bei hohen Drucken und Temperaturen 146.
Wasserstrahlpumpen, theoretische Grundlagen der Wirkungsweise 54.
Wein, Bestimmung der Gesamtsäure 184.
Weinsäure, Titrationsendpunkt bei der Bestimmung nach Goldenberg 328.
Weinsäurelösungen, technische, Bestimmung der Phosphate 68.
Weta-Material, Anwendung im Laboratorium 455.
Wolfram, Nachweis in Erzen 268.
Wolframstahl, Bestimmung des Schwefels 270.

Yatren, Anwendung als einfarbiger amphoterer Indikator 12.

Zelle zur p_H-Messung 281.
Zerkleinerungsmühle für getrocknete Früchte in Gegenwart von Flüssigkeiten 62.
Zimtaldimethon, Darstellung und Eigenschaften 260.
Zimtaldimethon-Anhydrid, Darstellung und Eigenschaften 261
Zink, Nachweis in Gegenwart von Phosphaten und (Oxalaten) 369. — Isotope 221.
Zinn, Titrierung mit Chloramin 1-
Zirkonium, Atomgewicht 218.
Zucker, Bestimmung in Marmeladen 3.
Zuckergemische, Bedeutung der Blausäurezahl bei der Analyse 3.

4

3 8198 313 602 748
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO